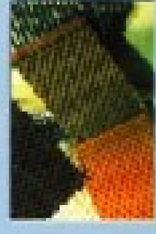
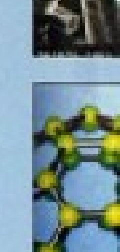
中国材料工程大典

中国机械工程学会 中国材料研究学会

中国材料工程大典编委会





第10卷 复合材料工程

益小苏 杜善义 张立同 主编

化学工业出版社

CHINA MATERIALS ENGINEERING CANON

中国材料工程大典

中国机械工程学会　中国材料研究学会

中国材料工程大典编委会

第10卷　复合材料工程

益小苏　杜善义　张立同　主编

化学工业出版社

·北　京·

（京）新登字039号

内容简介

中国材料工程大典是中国机械工程学会和中国材料研究学会共同组织全国39位院士、百余位各学科带头人、千余位材料工程专家共同执笔编写，全面反映当今国内外材料工程领域发展的最新资料和最新成果，集实用性、先进性和权威性于一体的大型综合性工具书。中国材料工程大典包括材料工程基础、钢铁材料工程、有色金属材料工程、高分子材料工程、无机非金属材料工程、复合材料工程、信息功能材料工程、粉末冶金材料工程、材料热处理工程、材料表面工程、材料铸造成形工程、材料塑性成形工程、材料焊接工程、材料特种加工成形工程、材料表征与检测技术等内容，涵盖了材料工程的各个领域，将最新的实用数据（特别是与国际接轨的标准数据）、图表与先进实用的科研成果系统地集合起来，并附应用实例，充分展示了材料工程各领域的现状和未来。中国材料工程大典不仅可以满足现代企业正确选材，合理用材，应用先进的材料成形加工技术，提高产品质量和性能，降低产品成本，增强产品市场竞争力的需要，而且对推动中国材料科学与材料成形加工技术的不断创新，促进制造业的发展，提高我国制造业的竞争能力，具有重要的现实意义。

本书为第10卷，复合材料工程。主要内容包括复合材料用增强体材料、聚合物基体材料、纺织复合材料、复合材料界面、工业聚合物基复合材料与玻璃钢、先进树脂基复合材料、热塑性聚合物基复合材料、金属基复合材料、陶瓷（玻璃）基复合材料、碳基复合材料、水泥基复合材料、复合材料力学问题设计、复合材料结构设计与分析、复合材料性能试验、表征与质量控制、功能复合材料与新型复合材料等。

本书主要供具有大专以上文化水平，从事材料工程研究的工程技术人员在综合研究和处理复合材料工程的各类技术问题时使用，起备查、提示和启发的作用，也可供研究人员、理工院校的有关师生参考。

图书在版编目（CIP）数据

中国材料工程大典．第10卷，复合材料工程/益小苏，杜善义，张立同主编．—北京：化学工业出版社，2005.8
ISBN 7-5025-7312-7

Ⅰ．中…　Ⅱ．①益…②杜…③张…　Ⅲ．①材料科学②复合材料　Ⅳ．TB3

中国版本图书馆CIP数据核字（2005）第094441号

中国材料工程大典
第10卷
复合材料工程
中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会
益小苏　杜善义　张立同　主编
责任编辑：周国庆　陈志良　李骏带
责任校对：陶燕华
封面设计：雷嘉琦

*

化学工业出版社出版发行
（北京市朝阳区惠新里3号　邮政编码：100029）
购书咨询：(010) 64982530
(010) 64918013
购书传真：(010) 64982630
http://www.cip.com.cn

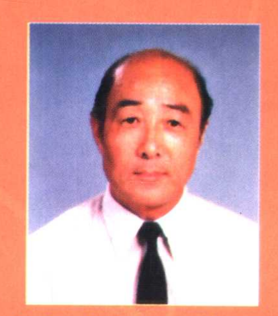
*

新华书店北京发行所经销
北京蓝海印刷有限公司印装
开本880mm×1230mm　1/16　印张67　字数2976千字
2006年3月第1版　2006年3月北京第1次印刷
ISBN 7-5025-7312-7
定　价：160.00元

版权所有　违者必究
该书如有缺页、倒页、脱页者，本社发行部负责退换

中国材料工程大典编委会

主任：路甬祥


常务副主任：李成功

总策划：宋天虎

总策划：黄远东

总编辑：李骏带

中国材料工程大典编委会

顾　问：师昌绪 严东生 李恒德 何光远 陆燕荪 徐匡迪 李学勇
栾恩杰 王淀佐 朱道本 颜鸣皋 黄培云 周　廉 左铁镛

主　任：路甬祥

常务副主任：李成功

副主任：钟群鹏 干　勇 黄伯云 江东亮 徐滨士 王占国 潘健生 杜善义 胡正寰 柳百成 徐祖耀 陈立泉

总策划：宋天虎 黄远东

总编辑：李骏带

秘书长：黄远东（兼）

委　员：（按姓氏笔画排列）

丁　辛（东华大学教授）
丁传贤（中科院上海硅酸盐研究所研究员、院士）
干　勇（钢铁研究总院院长、院士）
于月光（北京矿冶研究总院副总工程师、教授）
才鸿年（国防科工委专家咨询委委员、院士）
马世宁（装甲兵工程学院教授）
马冲先（上海材料研究所教授）
马济民（北京航空材料研究院教授）
马春荣（中国建筑材料科学研究院教授）
马福康（北京有色金属研究总院教授）
王占国（中科院半导体研究所研究员、院士）
冯　稷（中科院物理研究所教授）
冯春祥（国防科技大学教授）
宁远涛（昆明贵金属研究所教授）
邢建东（西安交通大学教授）
师昌绪（国家自然科学基金委员会顾问、院士）
吕　炎（哈尔滨工业大学教授）
吕反修（北京科技大学教授）
同继锋（中国建筑材料科学研究院教授）
曲文生（中科院金属研究所高级工程师）
朱万森（复旦大学教授）
朱如瑾（四川大学教授）

杨　合（西北工业大学教授）
杨　武（上海材料研究所教授）
杨乃宾（北京航空航天大学教授）
杨才福（钢铁研究总院教授）
杨鸣波（四川大学教授）
杨忠民（钢铁研究总院教授）
杨晓华（福州大学教授）
杨海波（北京科技大学教授）
杨焕文（中国有色金属学会副秘书长、教授）
杨德仁（浙江大学教授）
李　强（福州大学教授）
李　晋（上海材料研究所教授）
李　楠（武汉科技大学教授）
李长久（西安交通大学教授）
汪明朴（中南大学教授）
沈　真（中航一集团623所研究员）
沈万慈（清华大学教授）
沈德忠（清华大学教授、院士）
宋天虎（中国机械工程学会秘书长、教授）
张　力（国防科工委经济与协调司副司长、研究员）
张　扬（四川大学教授）
张　华（贵州安大航空锻造公司副总经理）
张　杰（北京科技大学教授）
张　金（中国锻压协会秘书长、教授）
张　峥（北京航空航天大学教授）
张子龙（北京航空材料研究院高级工程师）
张用宾（中国建筑材料科学研究院教授）
张立同（西北工业大学教授、院士）

柳百成（清华大学教授、院士）
胡玉亭（太原钢铁集团公司总工程师、教授）
胡正寰（北京科技大学教授、院士）
南策文（清华大学教授）
赵万生（哈尔滨工业大学教授）
赵有文（中科院半导体研究所研究员）
赵国群（山东大学教授）
赵金榜（上海市涂料研究所教授）
赵梓森（武汉邮电科学研究院研究员、院士）
赵慕岳（中南大学教授）
钟群鹏（北京航空航天大学教授、院士）
施东成（北京科技大学教授）
施剑林（中科院上海硅酸盐研究所教授）
姜不居（清华大学教授）
姜晓霞（中科院金属研究所研究员）
祖荣祥（钢铁研究总院教授）
黄伯云（中南大学校长、院士）
黄校先（中科院上海硅酸盐研究所教授）
黄培云（中南大学教授、院士）
曹勇家（钢铁研究总院教授）
曹湘洪（中国石油化工股份有限公司董事、院士）
龚七一（中国化工学会秘书长、教授）
崔　健（上海宝钢集团公司副总经理、教授）
康喜范（钢铁研究总院教授）
梁　齐（上海交通大学教授）
梁　军（哈尔滨工业大学教授）
梁志杰（装甲兵工程学院高级工程师）
屠海令（北京有色金属研究总院院长、教授）
隋同波（中国建筑材料科学研究院教授）
韩凤麟（中机协粉末冶金分会教授）
彭艳萍（国防科工委科技与质量司高级工程师）
葛子干（北京航空材料研究院院长、教授）

鸣　　谢

在编写过程中，得到以下部门和单位的支持和协作，使《中国材料工程大典》得以顺利编撰完成。在此，中国材料工程大典编委会代表全体作者表示衷心感谢！

支持部门：中华人民共和国科学技术部
国防科学技术工业委员会
国家自然科学基金委员会
中国科学技术协会
中国科学院
中国工程院

协作单位

钢铁研究总院
北京有色金属研究总院
北京航空材料研究院
中国建筑材料科学研究院
中国科学院金属研究所
中国科学院上海硅酸盐研究所
上海宝钢集团公司
中国石油化工集团公司
中国铝业公司
清华大学
中南大学
太原钢铁集团公司
西北有色金属研究院
宁夏东方有色金属集团公司
华中科技大学
中国第二重型机械集团公司
北京科技大学
北京航空航天大学
中国航天集团第703研究所
中国特种设备检测研究中心
哈尔滨工业大学
贵州安大航空锻造公司
东北大学
西安重型机械研究所
中国科学院半导体研究所
四川大学
北京航空制造工程研究所
中国科学院物理研究所
西北工业大学
北京矿冶研究总院
沈阳铸造研究所
江苏法尔胜公司

序

材料是当代社会经济发展的物质基础，也是制造业发展的基础和重要保障。进入21世纪以来，随着经济全球化的发展和中国的崛起，现代制造业的重心正不断向中国转移。据统计，今天中国制造业直接创造国民生产总值的1/3以上，约占全国工业生产的4/5，为国家财政提供1/3以上的收入，占出口总额的90%。但是与发达国家相比，我国制造业的水平不高、自主创新能力不足、高端市场竞争力还不强。我国虽然已是世界制造业大国，但还不是世界制造业强国。在有关因素中，材料工程基础薄弱是制约我国制造业发展的关键因素。广义的材料工程包括材料制备、测试和加工成形过程。为了提高我国制造业的水平和竞争力，突破材料工程这个薄弱环节，中国机械工程学会和中国材料研究学会牵头，会同中国金属学会、中国化工学会、中国硅酸盐学会、中国有色金属学会、中国复合材料学会共同组织编撰《中国材料工程大典》（简称《材料大典》），其目的是力图为我国制造业提供一部集科学性、先进性和实用性于一体的综合性专业工具书。以满足广大科技工作者的迫切需求，为科技自主创新和我国制造业的崛起加强技术基础。

经过5年多的艰苦努力，《材料大典》终将出版了。这部共26卷约7000万字的巨著，是39位两院院士和1200余位参编专家教授们辛勤劳动的智慧结晶。有的作者为此牺牲了健康，如一位退休了的总工程师，为了把他多年的研究成果和实践经验写成书稿，由于长时间写作，导致眼睛视网膜脱落……。这种敬业精神与坚强毅力是值得我们学习铭记的。借此机会，我们要感谢中国金属学会、中国化工学会、中国硅酸盐学会、中国有色金属学会、中国复合材料学会的支持。这些学会的众多专家教授积极参与了《材料大典》编写工作，与中国机械工程学会和中国材料研究学会的专家教授一起完成这项艰巨任务，从而使《材料大典》在完整性与先进性、科学性与实用性的结合上得到了加强；我们要感谢科学技术部、国防科学技术工业委员会、国家自然科学基金委员会、中国科学技术协会、中国科学院、中国工程院，以及各协作单位对编写工作的大力支持和积极帮助；我们也要感谢师昌绪院士等顾问的殷切指导，他们在编委会的两次工作会议上提出了许多重要的意见和建议，平时也给予了经常关心和指导，使我们少走了许多弯路；我们还要对关心和支持《材料大典》编写工作的科研院所、院校、企业以及有关人员表示感谢。没有大家的支持与协同，就不可能有《材料大典》的成功编写和顺利出版。

《材料大典》既总结了10多年来在材料工程方面的最新数据、图表及科研成果，还汇集了国内外在材料工程方面的成熟经验和先进理念，它体现了科学性、先进性和实用性的结合。可供具有大专以上文化水平的有关工程技术人员查阅使用，也可供理工院校的师生参考。

编撰《材料大典》涉及范围广，难度大，书中不可避免地会存在一些缺点和不足之处，恳请各位读者指正。

中国机械工程学会理事长
中国材料工程大典编委会主任

2005年9月23日

前　　言

《复合材料工程》卷是《中国材料工程大典》中的卷目之一。

复合材料被公认为是除金属材料、无机非金属材料和高分子材料之外的第四大类材料。复合材料的崛起与发展极大地丰富了现代材料的家族，为人类社会的发展开辟了无限的想象与实现空间，也为材料科学与工程学的持续发展注入了强大的生机与活力。编写《中国材料工程大典》中《复合材料工程》卷的原则是：以国内外复合材料领域中产量、应用等需求较大的品种为重点，选择其中关键性、共性的技术参数、图表、科研与应用成果为核心。力求对复合材料各领域进行比较全面、比较系统、能够综合反映其当前现状及发展前景的介绍。

本书邀请了北京航空材料研究院、哈尔滨工业大学、西北工业大学、北京航空航天大学、国防科技大学、东华大学、哈尔滨玻璃钢研究院、北京玻璃钢研究设计院、中国飞机强度研究所、中国科学院理化技术研究所、中国科学院化学所、清华大学、同济大学、南京航空航天大学、浙江大学、国家纳米科学中心、铁道科学研究院、中国航空工业发展研究中心等单位的 40 多位专家教授参加编写和审稿。全书由益小苏、杜善义、张立同任主编，陈亚莉同志任秘书，历时 3 年完稿。本书共分 16 篇约 300 万字，各篇的主编如下：

第 1 篇	复合材料导论	益小苏
第 2 篇	复合材料用增强体材料	冯春祥　楚增勇
第 3 篇	聚合物基体材料	陈祥宝
第 4 篇	纺织复合材料	丁　辛
第 5 篇	复合材料界面	黄玉东
第 6 篇	工业聚合物基复合材料与玻璃钢	刘其贤　刘在阳　高红梅
第 7 篇	先进树脂基复合材料	杨乃宾
第 8 篇	热塑性聚合物基复合材料	傅绍云
第 9 篇	金属基复合材料	耿　林　吴　昆
第 10 篇	陶瓷（玻璃）基复合材料	张立同　黄　勇
第 11 篇	碳基复合材料	张立同　李贺军
第 12 篇	水泥基复合材料	吴科如
第 13 篇	复合材料力学问题与设计	杜善义　梁　军
第 14 篇	复合材料结构设计与分析	沈　真
第 15 篇	复合材料性能试验、表征与质量控制	张佐光　张子龙
第 16 篇	功能复合材料与新型复合材料	刘献明　傅绍云　张　忠

本书具有系统性、科学性、新颖性、先进性及实用性相统一的特点，可供复合材料领域及其相关行业的工程技术人员，管理人员以及材料科学与工程专业的师生查阅。

由于内容多、时间紧和编著者水平所限，其中难免存在不少问题和不足，敬请广大读者批评指正。

益小苏　杜善义　张立同

2005 年 10 月 24 日

篇　目

第1卷　材料工程基础

主编：师昌绪院士　钟群鹏院士　李成功教授

篇	名称	主编
第1篇	材料科学与工程概论	主编：师昌绪院士　李成功教授　刘治国教授
第2篇	材料成形基础理论	主编：董湘怀教授
第3篇	材料成形数值模拟	主编：柳玉起教授
第4篇	材料成形优化设计方法	主编：赵国群教授
第5篇	材料失效分析	主编：钟群鹏院士　李鹤林院士　张　峥教授
第6篇	材料强度设计	主编：谢里阳教授　王永岩教授

第2、3卷　钢铁材料工程（上、下）

主编：干　勇院士　田志凌教授　董　瀚教授　冯　涤教授　王新林教授

篇	名称	主编
第1篇	概论	主编：干　勇院士
第2篇	钢铁牌号表示方法	主编：林慧国教授
第3篇	铁	主编：祖荣祥教授
第4篇	铸铁与铸钢	主编：陈　琦教授　彭兆弟教授
第5篇	非合金钢	主编：杨忠民教授
第6篇	低合金钢	主编：董　瀚教授　雍岐龙教授　刘清友教授　杨才福教授
第7篇	超细晶钢	主编：刘正才教授
第8篇	镍基和铁镍基耐蚀合金	主编：康喜范教授
第9篇	电热合金	主编：唐昌世教授
第10篇	高温合金	主编：冯　涤教授
第11篇	金属功能材料	主编：王新林教授　陈国钧教授
第12篇	钢铁焊接材料	主编：田志凌教授
第13篇	合金钢	主编：董　瀚教授

第4、5卷　有色金属材料工程（上、下）

主编：黄伯云院士　李成功教授　石力开教授　邱冠周教授　左铁镛院士

篇	名称	主编
第1篇	概论	主编：黄伯云院士　邱冠周教授
第2篇	铝及铝合金	主编：田荣璋教授　肖亚庆教授
第3篇	镁及镁合金	主编：黎文献教授
第4篇	铜及铜合金	主编：汪明朴教授　尹志民教授
第5篇	镍、钴及其合金	主编：唐仁政教授
第6篇	锌、铅、锡及其合金	主编：田荣璋教授
第7篇	钛及钛合金	主编：李成功教授　马济民教授　邓　炬教授
第8篇	钨、钼及其合金	主编：王德志教授　潘叶金教授
第9篇	硬质合金	主编：吴恩熙教授
第10篇	钽、铌及其合金材料	主编：何季麟院士
第11篇	铍、锆、铪及其合金材料	主编：刘建章教授　聂大钧教授
第12篇	贵金属及其合金材料	主编：孙加林教授　张康侯教授　宁远涛教授　张永俐教授
第13篇	有色金属层状复合材料	主编：张新明教授　谢建新教授
第14篇	有色金属新材料	主编：石力开教授　左铁镛院士

第6、7卷　高分子材料工程（上、下）

主编：杨鸣波教授　唐志玉教授

篇	名称	主编
第1篇	概论	主编：杨鸣波教授　唐志玉教授
第2篇	塑料工程	主编：吴智华教授
第3篇	有机纤维	主编：叶光斗教授　徐建军教授
第4篇	橡胶工程	主编：谢邦互教授

第5篇	高分子胶粘剂	主编：朱如瑾教授
第6篇	功能高分子	主编：罗祥林教授
第7篇	皮革材料	主编：张　扬教授

第8、9卷　无机非金属材料工程（上、下）

主编：江东亮院士　李龙土院士　欧阳世翕教授　施剑林教授

第1篇	概论	主编：江东亮院士
第2篇	结构陶瓷	主编：江东亮院士　黄校先教授　潘振甦教授
第3篇	功能陶瓷	主编：李龙土院士　徐廷献教授
第4篇	传统陶瓷	主编：同继锋教授
第5篇	玻璃	主编：马眷荣教授
第6篇	晶体材料	主编：罗豪甦教授　仲维卓教授
第7篇	无机涂层材料	主编：丁传贤院士　赵金榜教授
第8篇	耐火材料	主编：李　楠教授　张用宾教授　李虹霞教授
第9篇	碳、石墨材料	主编：李龙土院士　沈万慈教授
第10篇	水泥与混凝土	主编：隋同波教授
第11篇	其他新型无机材料	主编：施剑林教授

第10卷　复合材料工程

主编：益小苏教授　杜善义院士　张立同院士

第1篇	复合材料导论	主编：益小苏教授
第2篇	复合材料用增强体材料	主编：冯春祥教授　楚增勇教授
第3篇	聚合物基体材料	主编：陈祥宝教授
第4篇	纺织复合材料	主编：丁　辛教授
第5篇	复合材料界面	主编：黄玉东教授
第6篇	工业聚合物基复合材料与玻璃钢	主编：刘其贤教授　刘在阳教授　高红梅教授
第7篇	先进树脂基复合材料	主编：杨乃宾教授
第8篇	热塑性聚合物基复合材料	主编：傅绍云教授
第9篇	金属基复合材料	主编：耿　林教授　吴　昆教授
第10篇	陶瓷（玻璃）基复合材料	主编：张立同院士　黄　勇教授
第11篇	碳基复合材料	主编：张立同院士　李贺军教授
第12篇	水泥基复合材料	主编：吴科如教授
第13篇	复合材料力学问题与设计	主编：杜善义院士　梁　军教授
第14篇	复合材料结构设计与分析	主编：沈　真教授
第15篇	复合材料性能试验、表征与质量控制	主编：张佐光教授　张子龙教授
第16篇	功能复合材料与新型复合材料	主编：刘献明教授　傅绍云教授　张　忠教授

第11、12、13卷　信息功能材料工程（上、中、下）

主编：王占国院士　陈立泉院士　屠海令教授

第1篇	概论	主编：王占国院士
第2篇	半导体硅材料	主编：杨德仁教授
第3篇	集成电路制造技术	主编：吴德馨院士　刘　明研究员
第4篇	硅基异质结构材料和器件	主编：余金中研究员
第5篇	化合物半导体材料	主编：屠海令教授　赵有文研究员
第6篇	宽带隙半导体及其应用	主编：郑有炓院士
第7篇	半导体低维结构和量子器件	主编：陈涌海研究员　叶小玲教授　王占国院士
第8篇	存储材料	主编：顾冬红研究员　吴谊群研究员
第9篇	显示材料	主编：邱　勇教授　应根裕教授
第10篇	通信光纤材料及其工艺	主编：赵梓森院士
第11篇	全固态激光器及相关材料	主编：许祖彦院士　沈德忠院士
第12篇	稀土磁性材料与自旋电子材料	主编：刘治国教授
第13篇	超导材料	主编：陈立泉院士　靳常青教授
第14篇	传感器材料	主编：陈治明教授　雷天民教授
第15篇	红外材料	主编：储君浩教授

第 16 篇	先进储能材料	主编：陈立泉院士
第 17 篇	一维纳米材料和纳米结构	主编：张立德教授　解思深院士
第 18 篇	发光材料	主编：石春山研究员
第 19 篇	微加工技术	主编：冯　稷教授
第 20 篇	光子晶体	主编：张道中教授

第 14 卷　粉末冶金材料工程

主编：韩凤麟教授　马福康教授　曹勇家教授

第 1 篇	概论	主编：韩凤麟教授
第 2 篇	金属粉末生产与特性	主编：韩凤麟教授　夏志华教授
第 3 篇	金属粉末性能测试与相应标准	主编：张晋远教授
第 4 篇	成形与固结	主编：果世驹教授
第 5 篇	后续加工与质量控制	主编：贾成厂教授
第 6 篇	粉末冶金材料	主编：曹勇家教授　马福康教授　易建宏教授
第 7 篇	粉末冶金材料应用与新发展	主编：王尔德教授　韩凤麟教授

第 15 卷　材料热处理工程

主编：樊东黎教授　潘健生院士　徐跃明研究员　佟晓辉研究员

第 1 篇	概论	主编：樊东黎教授
第 2 篇	材料热处理技术基础	主编：樊东黎教授
第 3 篇	材料热处理工艺	主编：徐跃明研究员
第 4 篇	热处理设备	主编：佟晓辉研究员
第 5 篇	材料热处理	主编：徐跃明研究员
第 6 篇	热处理 CAD/CAM/CAE	主编：潘健生院士
第 7 篇	热处理清洁生产和安全	主编：樊东黎教授
第 8 篇	热处理质量控制与无损检测	主编：佟晓辉研究员

第 16、17 卷　材料表面工程（上、下）

主编：徐滨士院士　刘世参教授

第 1 篇	概论	主编：徐滨士院士　刘世参教授
第 2 篇	材料服役中表面的失效行为及防治	主编：涂善东教授
第 3 篇	表面覆层形成与结合机理	主编：徐滨士院士　朱绍华教授
第 4 篇	涂装	主编：吴　行教授
第 5 篇	热喷涂	主编：徐滨士院士　李长久教授
第 6 篇	堆焊	主编：董祖珏教授
第 7 篇	电镀与电刷镀	主编：马世宁教授
第 8 篇	化学镀与转化膜技术	主编：姜晓霞研究员　董首山研究员
第 9 篇	化学热处理	主编：董汉山教授
第 10 篇	热浸镀	主编：刘邦津教授
第 11 篇	气相沉积技术及功能薄膜材料制备	主编：吕反修教授
第 12 篇	高能束表面处理技术	主编：左铁钏教授
第 13 篇	纳米表面工程	主编：徐滨士院士
第 14 篇	封存与包装	主编：梁志杰高工
第 15 篇	表面工程技术设计	主编：徐滨士院士　朱绍华教授
第 16 篇	表面工程质量控制与检测	主编：史耀武教授

第 18、19 卷　材料铸造成形工程（上、下）

主编：柳百成院士　黄天佑教授

第 1 篇	概论	主编：柳百成院士
第 2 篇	铸造合金及其熔炼	主编：邢建东教授
第 3 篇	铸造成形工艺技术基础	主编：郭景杰教授
第 4 篇	砂型铸造	主编：黄天佑教授
第 5 篇	特种铸造	主编：姜不居教授

第 6 篇	铸造成形 CAD/CAE	主编：熊守美教授
第 7 篇	铸造生产质量检测及控制	主编：黄天佑教授

第 20、21 卷　材料塑性成形工程（上、下）

主编：胡正寰院士　夏巨谌教授

第 1 篇	概论	主编：夏巨谌教授　张　金教授
第 2 篇	锻造成形	主编：夏巨谌教授　郭会光教授
第 3 篇	板料冲压成形	主编：杨　合教授　华　林教授　刘郁丽教授
第 4 篇	板型管轧制成形	主编：张　杰教授　杨海波教授　施东成教授　陈南宁教授
第 5 篇	零件轧制成形	主编：胡正寰院士　华　林教授
第 6 篇	特种锻造	主编：王高潮教授
第 7 篇	板管特种成形	主编：李明哲教授　蔡中义教授
第 8 篇	型材挤压成形	主编：夏巨谌教授　闫　洪教授
第 9 篇	塑性成形 CAD/CAM	主编：李志刚教授
第 10 篇	塑性成形质量控制与检测	主编：吕　炎教授

第 22、23 卷　材料焊接工程（上、下）

主编：史耀武教授

第 1 篇	概论	主编：史耀武教授
第 2 篇	材料焊接加工技术基础	主编：史耀武教授
第 3 篇	焊接方法与设备	主编：史耀武教授　殷树言教授
第 4 篇	材料焊接	主编：史耀武教授　任家烈教授
第 5 篇	焊接生产过程自动化	主编：蒋力培教授
第 6 篇	焊接结构设计	主编：陈祝年教授
第 7 篇	焊接结构制造	主编：史耀武教授
第 8 篇	焊接生产质量管理与无损检测	主编：解应龙教授
第 9 篇	焊接结构服役与再制造	主编：史耀武教授

第 24、25 卷　材料特种加工成形工程（上、下）

主编：王至尧研究员

第 1 篇	概论	主编：齐从谦教授
第 2 篇	材料电火花成形加工技术	主编：刘晋春教授　白基成教授　郭永丰教授
第 3 篇	材料数控电火花线切割技术	主编：李明辉教授
第 4 篇	材料电化学加工技术	主编：徐家文教授
第 5 篇	材料高能束流加工技术	主编：王亚军教授
第 6 篇	快速原型与快速制造	主编：颜永年教授
第 7 篇	电加工机床质量控制与检测	主编：连克仁教授

第 26 卷　材料表征与检测技术

主编：徐祖耀院士　黄本立院士　鄢国强教授

第 1 篇	概论	主编：徐祖耀院士　黄本立院士　陈文哲教授　鄢国强教授　朱万森教授
第 2 篇	化学成分分析方法	主编：黄本立院士　吴　诚教授　方禹之教授　邱德仁教授　吴性良教授
第 3 篇	常用材料化学成分分析	主编：鄢国强教授　马冲先教授　卓尚军研究员
第 4 篇	材料物理性能测试	主编：陈文哲教授　李　强教授
第 5 篇	材料力学性能测试	主编：陈文哲教授　陈运远教授　杨晓华教授
第 6 篇	材料化学性能测试	主编：杨　武教授　李光福教授
第 7 篇	金相分析	主编：唐汝钧教授　李　晋教授
第 8 篇	无损检测	主编：王务同教授　杨晓华教授
第 9 篇	X 射线衍射分析	主编：漆　玄教授　蒋建中教授
第 10 篇	电子显微分析	主编：陈世朴教授　孙　坚教授
第 11 篇	核技术分析及其他检测与表征技术	主编：陈世朴教授　梁　齐教授

目　录

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

第13篇　复合材料力学问题与设计 …… 711

第14篇　复合材料结构设计与分析 …… 759

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

第1篇

复合材料导论

主 编 益小苏

主 审 沈 真

编 写 益小苏

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

复合材料（composite）是指由两种或两种以上具有不同物理、化学性质的材料，以微观、细观或宏观等不同的结构尺度与层次，经过复杂的空间组合而形成的一个材料系统。

复合材料的出现是金属、陶瓷、高分子等单质材料发展和应用的必然结果，是各种单质材料研制和使用经验的综合，也是这些单质材料技术的升华。复合材料的兴起与发展极大地丰富了现代材料的家族，为人类社会的发展开辟了无限的想像与实现空间，也为材料科学与工程学的持续发展注入了强大的生机与活力。

先进复合材料指的是在性能和功能上远远超出其单质组分性能与功能的一大类新材料，它们通常都是在不同尺度、不同层次上结构设计、结构优化的结果，融会贯通了各种单质材料发展的最新成果，甚至产生了原单质材料根本不具备的全新的高性能与新功能。这种高性能与新功能的出现主要源于复杂的复合效应、界面效应、不同层次的尺度效应等，它们构成现代复合材料科学的基础、研究热点与发展方向。

在发展历程上，先进结构复合材料发源于20世纪50～60年代航空、航天和国防等尖端技术领域的需求，今天它仍然是这些领域最富有研究潜力的战略性结构材料，并带动了整个工业技术的进步。而随着人们对复合材料科学和技术在认识和实践两方面的深入，结构－功能一体化的复合材料、功能复合材料和多功能复合材料、智能复合材料、纳米复合材料等一大批新材料、新技术已经蓬勃兴起。先进的结构复合材料与功能复合材料与现代计算技术、制造技术、表征测试技术和应用技术相结合，正在开创21世纪先进复合材料的新纪元。

在复合材料家族中，结构性树脂基复合材料的技术、经济和社会应用价值占压倒性多数，因此对树脂基复合材料的研究与应用一直是世界各国复合材料研究和应用的主体。据2001年的统计，纤维增强树脂基复合材料的世界年产量已达到400万吨，其中美国占40%，亚洲占25%。同年，我国纤维增强复合材料的年产量超过15万吨。

作为导论，本篇以树脂基复合材料为主要对象，分别从材料科学和材料工程学的角度，介绍有关的基础和进展。

第1章　复合材料科学与工程学梗概

复合材料科学与工程学的基本问题是回答：①为什么要把这两种或两种以上具有不同物理、化学性质的材料复合在一起？即回答这个复合的目的；②如何把这两种或两种以上具有不同物理、化学性质的材料复合在一起？即回答复合的方法和技术；③两种或两种以上具有不同物理、化学性质的异质材料被复合在一起以后会形成什么样的界面？其复合材料又会具有什么性质？即回答这个复合的特征界面、以及这个复合材料的功能、性能特性与原理；④如何了解复合材料的结构和性能？特别是如何知道这个结构和性能就是指定的结构与期待的性能？即回答复合材料的表征与评价的方法，以及复合材料性能与功能的验证等，这里即包括实验技术，也包括模拟技术。

显然，金属、陶瓷或高分子等单质材料的材料科学与工程学是复合材料科学与工程学最重要的基础，而复合材料的界面与表面、复合方法与技术、复合材料的性能与功能原理等才是复合材料科学所独具的。当这个复合的目的是为了提高或改进材料的力学性能时，就发展出了结构复合材料科学与工程学；而当这种复合的目的是为了获得一种中间的或新的物理或化学性质时，就产生并发展出了功能复合材料科学与工程学。目前，这两种材料科学与工程学都在蓬勃发展当中。

复合材料区别与其他所有材料的最典型特征是它们具有丰富的多尺度、多层次结构，以及各尺度、各层次结构与复合材料微观、细观和宏观性能与功能之间丰富的关联。不同微观结构和形态的性能或功能性质可以表达为材料的优值（figure of merit），它一般是材料物性结构参数（张量）的特定组合。一个复合结构具有单质材料所不具备的可变结构参数，改变这些结构参数如复合度（compositivity）、连接度（connectivity）、对称度（symmetry）、标度（scale）和周期性（periodicity）等可以大幅度改变材料的物性张量。正是这种结构－性能/功能之间丰富的关联性质赋予复合材料以广泛的变化空间，有可能根据指定的性能或功能设计和制备高综合性能的复合材料，实现材料的结构－功能一体化。其中，除了调控基体相材料和填充相材料本征性的结构与性能之外——这通常属于单质材料如高分子材料和填充材料如纤维、无机粒子等的研究范畴，对复合体系最具影响的尺度跨度从纳米至微米、最具影响的结构层次在多相高分子的相界面、异质复合的界面（如纤维与树脂等）、层间结构（如界面相、纤维层间、低维片状物质的层间等）、以及织构（texture）和形态（morphology）等。特别指出，这些结构从来不是孤立存在的、它们也从来不是孤立地起作用的。

在这篇短短的导论里全面介绍复合材料科学和工程学的内容显然是不可能的。一个可行的方法是采用相对独立的描述手法，结合具有国家战略意义的应用或具有学科前沿性质的方向，以“解剖麻雀”的方式，选取复合材料科学和工程学里的重要研究课题，梗概地介绍其中的基础性或关键性的问题，达到管中窥豹、触类旁通的目的。根据这个思路，本章仅仅以高分子基复合材料为例，主要介绍了先进复合材料的界面与表面等基础问题，典型的碳纤维增强结构复合材料的多尺度多层次结构构造问题，以及当前典型的航空结构复合材料的先进制造技术问题等。然后，本章又专门探讨了先进复合材料领域目前的发展热点，预测了可能的发展方向，包括复合材料的低维化发展，复合材料的结构－功能一体化技术，以及纳米复合材料的性能预测和0－3填充型复合材料的功能原理及其数理描述等。这些内容或举例，一般都具有实际的应用背景，通常也是当前国内外复合材料技术研究的重点。这些项目一般也都得到了国家重大基础研究计划（国家973计划）、国家高技术研究发展计划（国家863计划）、国家自然科学基金、以及其他预先研究计划或国家科技攻关计划等的支持，作者特在此致谢。

还要特别指出，尽管本章的许多事例和数据来源于作者本人及其所领导的研究集体近年的研究工作积累，但这绝不意味着这些数据或结果是性能最好的、指标最高的、或最先进的，这些数据和结果主要是用于解释复合材料科学和工程学的原理。

编写：益小苏（北京航空材料研究院）

第2章 材料表面、复合材料界面及其相关问题

因为异质材料的复合，就产生了界面（interface)。“界面”特指在结构上不同于相邻双方、并且仅仅出现在两者结合面上的那层材料。显然，复合材料的界面不可能没有厚度，所以也称之为界面相（interphase）或界面层（interfacial layer)。界面的厚度、特别是界面相材料的结构，必然与相邻双方的材料性质，以及双方接触状态的热力学、动力学条件和工艺条件等有关。有些情况下，对相邻双方中某一方的表面处理也会强烈地影响界面相的结构与界面相的厚度，并对复合材料的最终性能和功能产生举足轻重的影响。其次，界面相结构也未必是相邻双方的对称面，界面相内部可能呈现非均匀、非对称、非有序的分布等，梯度分布就是一个特例。从最泛义的角度讲，在复合材料成形过程中与模具接触的表面上，或长期使用中与介质接触的表面上，也会因复合材料浅层内的特殊结构诱导产生的特殊表面现象，但一般情况下不考虑它们罢了。

界面相或界面层的产生，一方面是由于当异质材料接触时，在一定条件下发生化学反应，或两相元素的扩散或溶解，形成新相；另一方面，即使不发生上述反应，也可能由于基体固化凝固产生内应力，或两相结构间的诱导效应，使接近增强体的基体部分结构发生不同于基体本体结构的差异，形成界面相。同时，预先涂在增强体表面上的各种涂层，或经表面处理后产生的结构变化层等，也可视为界面相。复合材料界面相的结构对整体性能的影响很大，如结构复合材料要通过界面来传递应力，同时界面上的残余应力对整体力学性能也有影响；而功能复合材料则需要通过界面来协调功能效应。所以复合材料的界面是需要进行设计和控制的。

异质材料的复合涉及众多的材料配对，其研究工作难以尽数。下面，先以一个比较标准的异质材料复合问题（纤维－金属层合板）为例，探讨表面与表面处理、界面与界面相，以及相应的界面相结构与界面相性能的关系问题。

1 纤维－金属层合板及其界面相结构

20世纪70年代末80年代初，一个创新性的复合材料新品种在荷兰Delft大学研究诞生，这就是纤维－金属层合板，(fiber－metal laminates)。这是一种金属片材（铝合金、钛合金）与树脂预浸料（玻璃纤维、芳纶纤维、碳纤维、环氧树脂、双马来酰亚胺树脂等）交替叠合的层状（2－2型）复合材料，典型的复合层数为5层（图1.2-1)。其第一代产品是铝合金与芳纶纤维/环氧树脂的组合，称为ARALL；其第二代产品是铝合金与玻璃纤维/环氧树脂的组合，称为GLARE。纤维－金属层合板兼具航空铝合金材料和树脂基复合材料的优点，具有极其卓越的疲劳性能。目前，这种复合材料已经通过广泛的认证，被准许大规模地应用在空客A 380等最新型的民用飞机的机身结构上。这也许是近年来真正由高等院校从头到尾进行研制并成功投入大规模航空应用的惟一一种航空级的先进复合材料。

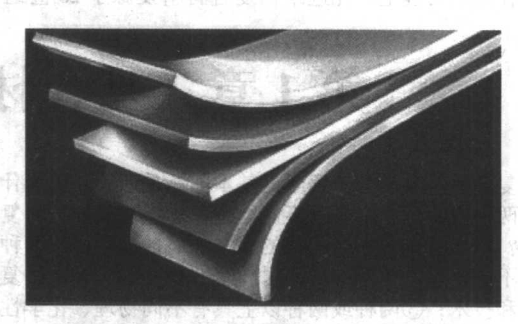
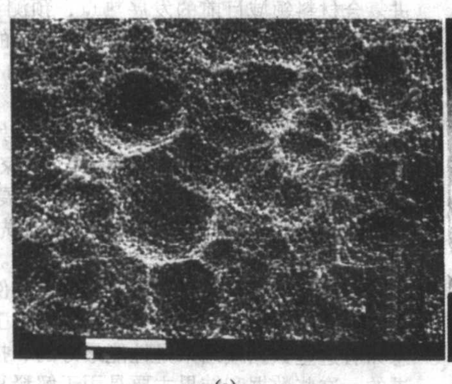
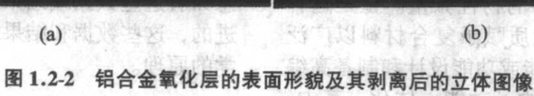


图1.2-1 纤维－金属层合板的复合结构示意

纤维－金属层合板复合材料涉及铝合金、环氧树脂、玻璃纤维3个组元，其中，铝合金/环氧树脂的界面是这种复合材料中最重要、具有控制性质的环节，其基础是环氧树脂对铝合金的表面粘附和粘接。深入的研究工作表明，这种复合材料具有非常典型的多层次界面相结构，对应非常复杂的力学性质和老化性质。

首先，经过不同的表面化学处理，铝合金的表面形貌和表面结构发生显著的改变，在低倍显微镜下，即能观察到例如铬酸酸洗（pickling）或铬酸阳极化处理（Chromic Acid Anodizing，CAA）所造成的凹凸不平的特征性的表面氧化层形貌（图1.2-2)。





(a) (b)

图1.2-2 铝合金氧化层的表面形貌及其剥离后的立体图像

通过对表面氧化层超薄切片的透射电子显微镜观察，可以进一步发现这种氧化层具有不规则的表面孔洞结构，各孔洞之间并不连通，它们之间具有一定的壁厚。对CAA氧化层侧表面切片的观察发现，这种孔洞深达约3～4 μm，而孔径仅为孔深的数百分之一，约20～30 nm（图1.2-3)。由于这种纳米尺度氧化层孔洞结构的存在，铝合金的表面实际上

存在着极大的比表面积。

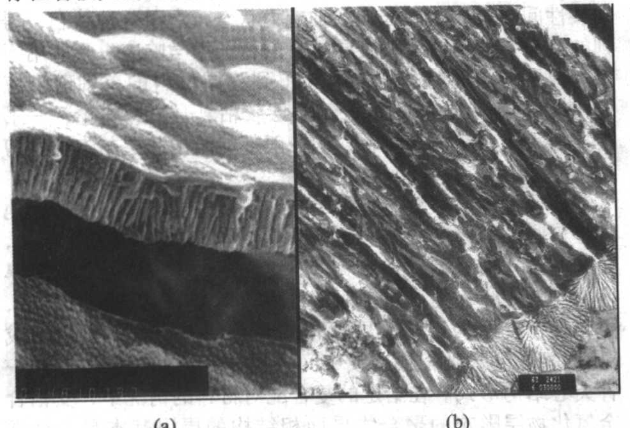

(a)　(b)

图 1.2-3　被剥离的铝合金氧化层立体形貌及其薄层切片图像

在 CAA 氧化层的底部才是真正的铝合金基底材料。通过化学刻蚀技术去除铝合金基底而仅仅保留 CAA 氧化层（参考图 1.2-2、图 1.2-3），发现 CAA 氧化层孔洞结构的洞底是封闭的，在氧化层与铝合金基底之间存在一个弧形的界面层（图 1.2-4），这个界面层同时也是一个致密的阻挡层。

图 1.2-4　铝合金氧化层底部的弧形立体界面层薄层切片图像

很显然，在铝合金表面生成的氧化层将是下一步复合的真正基础，而不同的表面处理方式是建构这种表面氧化层的前提条件，因此研究铝合金表面氧化层结构对控制铝合金－聚合物复合界面具有特殊的意义。在航空工业中得到广泛应用并已标准化的铝合金表面处理工艺除 Pickling 方法、CAA 方法外，还有 FPL（Forest Products Laboratory Process）方法和 PAA（Phosphoric Acid Anodizing）方法等。这四种方法所创造的铝合金表面氧化层结构特征及其比较见表 1.2-1。

表 1.2-1　四种典型铝合金表面处理方法形成的表面氧化层结构分析对比

项目	FPL	Pickling	CAA	PAA
层厚/nm	40	10 ~ 20	$(3.5 \sim 4.0) \times 10^8$	$(0.25 \sim 0.4) \times 10^8$
孔径/nm	约 40	10 ~ 30	约 25	约 40
孔深/nm	40	9 ~ 18	$(0.1 \sim 1.0) \times 10^8$	—
孔壁厚/nm	5	6 ~ 7	12 ~ 14	10
阻挡层厚/nm	5	1 ~ 2	20 ~ 50	5
结构	—	非晶	非晶	非晶
化学组成	Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3
OH∶O 比	—	0.038	0.052	0.14
陌生离子	—	硫 < 1At%	硫 < 1At%	磷，氟

在这层比表面积极大、充满反应活性的氧化层结构里，材料复合的第一步是液态低黏度树脂的浸润与浸渗，并与之反应。运用电子能量损失谱（EELS）的方法做铝合金表面氧化层的微区分析，的确发现了通过这种“孔洞”结构被输运到“孔底”的碳原子，这说明，低黏度的高分子物质如底胶（primer）、偶联剂（coupling agent）或黏结剂（adhesive）等的确具备深层浸润与浸渗的能力，这个能力保证了材料复合的第一步得以成功，其产物就是一种特殊的 3 维复合结构，即铝合金氧化物与高分子聚合物在特定纳米孔洞中所生成的界面相结构。

这个界面相结构的上层建筑是聚合物层。也许是因为巨大比表面积的铝合金氧化物结构在一定程度上改变了最邻近区域里的反应性热固性高分子材料的化学反应计量关系，导致氧化层内及其邻近区域的树脂固化结构不同于远离区域的树脂固化结构，在上述 3 维复合界面相结构之上指向聚合物层一侧，出现了一个新的界面相结构——高分子聚合物的界面相结构。以常见的环氧树脂作为例子，这种聚合物界面相结构的形貌见图 1.2-5。

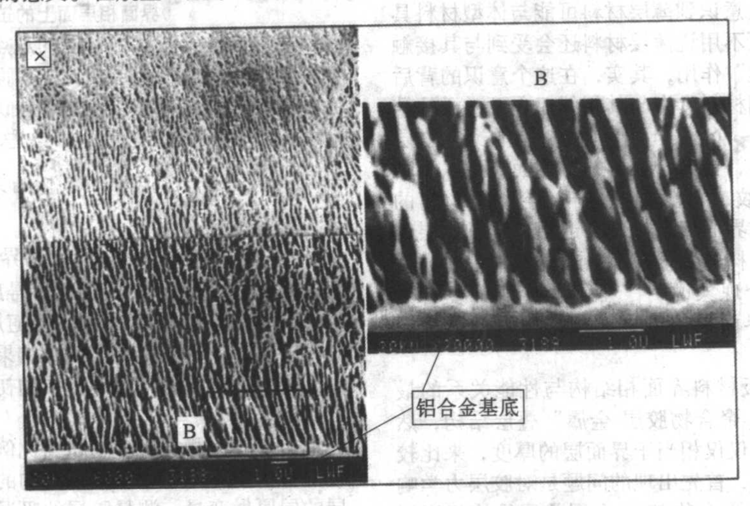


图 1.2-5　环氧树脂在铝合金氧化层表面形成的特殊界面相结构（图 B 为局部放大）

这个形貌的典型特征是类纤维状、“草丛”状结构，其一端粘接在铝合金氧化物与高分子聚合物的界面相结构上，而另一端则深入到环氧树脂的基体里。这个基体由于较远地离开了铝合金氧化物层的影响，其结构与性质等同于常规环氧体型材料的结构与性质，相对于界面相，这种体型材料结构可以称之为环氧树脂的基础相，这是一种颗粒状、相互交联的结构。类纤维状的结构至少意味着这个界面相区域的聚合物材料组织非均质、材料密度非均匀，在纤维组织之间存在着同一化学结构但低密度的物质。

由于在“真正”的铝合金材料和“真正”的环氧树脂材料之间，或者说，在它们的界面上，至少分别存在着纳米尺度的氧化物－聚合物界面相结构和类纤维状的环氧树脂界面相结构等两种完全不同的界面相结构，并且它们的产生、形成和发展都定义在一个三维的空间中，因此不难理解，解释界面粘附或界面粘接的传统理论如浸润理论，扩散理论，静电理论和流变理论等，都不足以全面地描述和解释铝合金－环氧树脂这一典型黏附现象的本质，它们都过于简单地把界面问题当成平面问题来考虑。即便是“微机械黏合”和“物理－机械啮合”这样一些较新、较复杂的模型，也不能全面刻画在三维界面区域里所发生的化学吸附和物理吸附等过程。就目前我们对铝合金－环氧树脂这一典型界面黏附现象的理解，在金属材料一侧，以下三个条件至关重要：

1）必须创造尽可能大的吸附比表面积；

2）必须使吸附反应双方的分子以至原子尽可能地接近，造成尽可能大的微观尺度上的浸润和深层浸润；

3）界面吸附各方的化学结构和物理结构必须尽可能地稳定，以使界面结合稳定。

通过金属材料的表面处理技术和工艺，使材料的表面结构达到上面的一些结构特征，是复合材料界面工程的重要任务之一。

在聚合物材料一侧，对具有强烈反应活性的热固性树脂而言，特定的异质材料对方（铝合金氧化层）应该对聚合物的交联固化反应具有某种“近程”作用，导致产生垂直于金属氧化物层表面的取向态纤维状结构，其作用距离与反应的条件有关。通过作用在金属材料表面的涂层及其涂敷技术，通过涂层材料的匹配性设计和制备，通过聚合物配对材料的配方设计与制备等，可以在一定程度上调控异质材料复合的界面相结构。这些工作，也是复合材料界面工程的重要任务之一。

2　纤维-金属层合板界面相结构的力学特征与老化行为

较早地，人们就已经意识到薄层材料可能与体型材料具有不同的结构和性能，更不用说薄层材料还会受到与其接触的异质材料那方的“近程”作用，其实，在这个意识的背后就是界面相问题。界面相材料具有与其相邻双方不一样的结构与性能，图1.2-6就是一个例子。当环氧树脂的聚合物层承受平均剪切应力的时候，在聚合物层的对称面上可以清晰地看见成45°角的剪切裂纹，它们恰巧位于聚合物层材料的基础相里。与此同时，在界面相结构最靠近铝合金氧化层的地方，也就是类纤维状结构的“根”部，却出现了正应力引发的拉伸开裂现象。这个现象说明，聚合物-金属的复合面上存在着弱界面层，弱界面层位于界面相结构内贴近金属一侧。

研究纤维-金属层合板材料界面相结构与性能关系的最简单办法就是构造“金属-聚合物胶层-金属”叠层结构，然后逐步减小胶层的厚度至仅仅相当于界面层的厚度，来比较其力学响应的差异。这时，首先出现的问题是对胶层力学响应的测量技术问题。金属-聚合物胶层-金属叠层结构相当于一个金属胶结接头，对这种接头的力学测量主要是拉伸-剪切试验，国内国际对此都有标准可循。但所有这些力学测量的共性问题是胶层内部的多轴应力状态，由于这种状态，得到的接头强度不能反映胶层材料的特征力学响应，不能用于研究薄层材料的特征性能。为得到胶层材料的单轴剪切应力-剪切应变特征响应曲线，《叠层胶粘复合材料概论》一书中提出了多种试样结构，它们一般都能给出胶层的本征性剪切响应曲线。

研究发现，环氧树脂胶层的纯剪切力学性能响应强烈地依赖于胶层的厚度，胶层越薄，它的剪切变形能力就越大，其初始剪切模量则越小。反之亦然。产生这种依赖于胶层厚度力学响应行为的材料学原因实际上就是在薄薄的胶层中，主要存在有两种不同的层状化的聚合物微结构，它们构成“界面相层－基础相层（或中间相层）－界面相层”这样一种夹心结构形式。在给定的复合配对材料的情况下，受铝合金氧化物层影响的聚合物界面相结构的层厚基本是一个常数，因此，改变总的胶层层厚不过是改变了中间相聚合物层的层厚。即如此，如果这种接头的胶层厚度等于两倍的界面相层的厚度，则测得的胶层剪切性能曲线就是界面相层的性能曲线；而当整个胶层的厚度很大，相对较薄的界面相层的作用则可以忽略，这时的剪切曲线约等于中间聚合物层的性能曲线。图1.2-6实验材料的界面相层的厚度约等于20 μm，因此，0.03 μm层厚的曲线基本就是这种界面相层的剪切性能曲线。它的特点是相对较小的初始剪切模量和较大的剪切变形量。

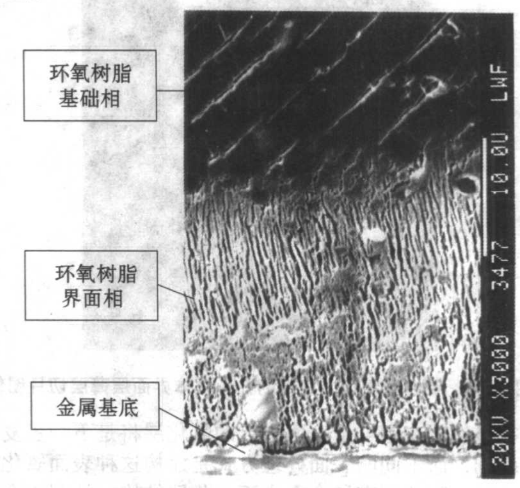


图1.2-6　发生在环氧树脂基础层面上的剪切裂纹以及在界面相层面上的正应力开裂

从取向的纤维状结构层的观点来理解，特别是与颗粒堆积结构的胶层中间相层相比，界面相层在外剪切力作用下发生倾斜是非常正常的。在这个认识的基础上，还可以量化地研究胶层的总模量 G 与总层厚 d 的关系：$G = \dfrac{d}{\dfrac{d-2d_{inter}}{G_m}+2\dfrac{d_{inter}}{G_{inter}}}$，式中的 d_{inter} 是界面相层聚合物材料的厚度，G_m 和 G_{inter} 分别是中间层和界面相层聚合物材料的剪切弹性模量。根据这个方程计算得出的 $G-d$ 关系曲线见图1.2-7，说明连接层的剪切模量随层厚上升，直至某一个饱和值。图中的计算结果与实测结果吻合得很好，说明理论模型的分析基本正确，界面相层的初始剪切模量的确低于胶层的平均模量。

由于界面相层中存在相当比例的低密度物质，所以它的吸湿行为也不同于颗粒堆积结构的胶层中间相层。依然以胶层的层厚做变量，测量胶层的吸湿量，结果发现，虽然胶层越厚，其绝对吸湿量也越大，但界面相层的单位体积吸湿量

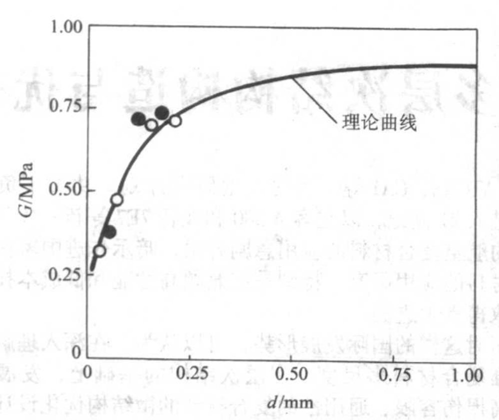


图 1.2-7　聚合物黏结层的剪切模量与层厚的关系（G - d 关系），理论曲线与实测值的比较

却相对更大。换句话说，界面相层在相同的时间间隔内吸附了更多的湿气或水分，反映出更高的湿气浓度。湿气和水分在界面相层内的富集对界面相层的湿热稳定性是毁灭性的，这早在航空金属胶结结构的历史上就引起人们的高度关注。

撇开在铝合金一侧的氧化物界面层里发生的酸性或碱性的湿热老化过程不谈（细节可以参阅《叠层胶粘复合材料概论》），在环氧树脂的界面相层里，相对于中间相层而言，就观测到界面相层具有更强的剪切蠕变倾向和更低的残余剪切断裂强度。随着时间的延长，这种剪切强度衰减和剪切蠕变增加的趋势愈演愈烈，直至胶层材料的彻底破坏。在微观尺度，能够清晰地发现纤维状的界面相层正在老化过程中经历着微蠕变损伤，当整个胶层的表观剪切变形量为 22% 的时候，界面相层的实际剪切应变已经高达 31%，纤维状的界面相结构已经难以承受这样的高剪切应变，在接近金属表面的层面上，出现了剪切破坏的现象。

关于纤维－金属层合板复合界面的研究结果表明，材料表面、界面和界面相、以及界面相的结构与性能是一个相当复杂的问题，事实上，材料中任何结构发生突变的地方其实就是一个界面，在这个意义上，泛谈复合材料的界面是困难的。

3　纤维与树脂的界面及界面相问题

应该讲，纤维－金属层合板复合材料仅仅是先进复合材料大家庭中的一个支流品种，主流品种当数纤维增强的复合材料。在介绍纤维－金属层合板复合材料的时候，我们其实只讲了铝合金板材的表面及其他与树脂复合时的界面，而几乎闭口不谈纤维材料的表面及其他与树脂的界面，这主要因为纤维材料的表面处理通常不在复合材料制备的现场完成，而是在纤维材料的制造现场完成，也就是说，提供纤维的厂家通常已经对商品纤维进行了表面预处理及其保护，使纤维材料基本适应了与树脂材料（主要是环氧树脂等主要基体材料）的复合需要，其匹配性一般能够满足复合材料的服役需要。换句话说，商品的纤维材料上都已有了涂层，因此，与其说是纤维与树脂的复合，不如说是纤维材料通过其表面涂层与树脂的复合。

商用纤维材料的表面涂层材料或处理剂（sizings，finishes）非常复杂，它们一般是有机的或水基的，包含稀释的树脂、固化剂、表面润滑剂、抗静电剂、pH 调节剂、乳化液等，它们一般也是多层涂敷的，以便提高综合性能。Sizing 和 finish 的作用主要是保护新生的纤维表面结构和状态，分别实现与纤维和树脂基体的良好界面粘接（偶联作用），提高表面的摩擦磨损性能，以及抗静电等。这种对纤维材料的表面处理剂及其应用技术与纤维制造技术一样，是纤维制造企业的核心技术机密。鉴于纤维提供商必须面对各种不同的用户，所以商品纤维材料的表面涂层必然是通用的。因此，由不同厂商提供的例如与环氧树脂相容的纤维上也许涂覆了化学性质完全不同的涂层，并且它们中也许没有一种是专门针对某一个特定的环氧树脂的。对这些纤维通过退处理的办法进行研究，或在退处理后另外再涂覆新涂层，其界面复合效果一般都不佳，甚至比不上原有的处理效果，其原因可能在于纤维制造厂的表面处理发生在纤维的原生态，这时纤维表面的反应活性远远高于其后的任何状态。这种情况当然会有例外，对特殊、小品种、新型的纤维材料或基体材料，必须启动相应的表面处理技术的新一轮基础性研究。

纤维与树脂的界面也不是二维结构，而是三维的界面相结构，它的性质显然不同于本体材料如聚合物材料或涂层材料的性质，图 1.2-8 是这种界面相结构的示意。值得注意的是，纤维表面与铝合金表面一样，也具有特定的拓扑（topology）结构，并且依纤维种类的不同而不同。

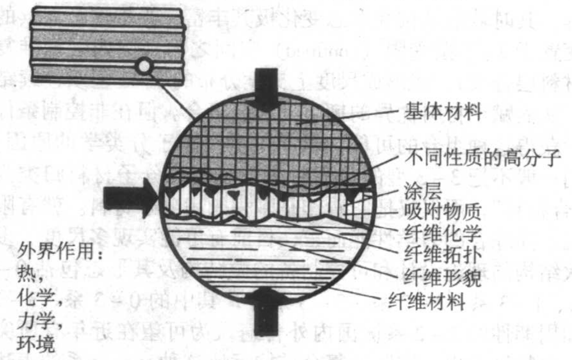


图 1.2-8　纤维与基体树脂的界面相结构示意

纤维与基体树脂的界面作用是一个时间性的平衡过程，例如在树脂转移模塑（Resin Transfer Molding，RTM）工艺里，新鲜注入的液态树脂将溶胀或溶解纤维表面的涂层，并与之反应，最终达到平衡状态，形成界面相。这个过程当然需要时间，其示意表达在图 1.2-9 里。如果采用多浇口的注入系统，取决于纤维与新鲜树脂接触时间的先后以及达到平衡态的时间，同一个复合材料体系上可能存在“新”界面相和“老”界面相之分，而“新”“老”界面之间也会出现相互作用，可见，不论在局部还是在全局，界面相结构及其生成过程都是一个多尺度、多层次、时间性、区域性的复杂问题。

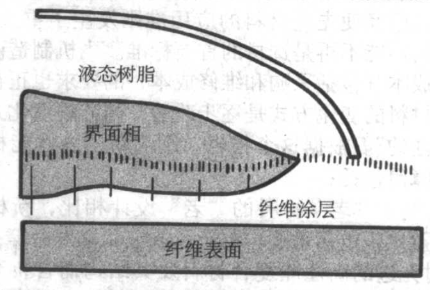


图 1.2-9　纤维－树脂界面相结构生成的过程示意

纤维与树脂的界面相结构是表面反应的产物，是纤维固态表面与液态树脂接触界面上各种相互作用力平衡的结果，是一个依赖时间的过程，即如此，复合材料的工程师就可以利用工艺条件和工艺窗口，适当地调节和改变界面相结构。而深入了解和理解界面相结构及其对复合材料性能的影响，则主要是材料科学家的事情。

还要提醒的是，先进复合材料中的纤维从来不是单独存在的，它们一律被成束地应用。因此，对成束纤维的表面处理与对单根纤维的表面处理会有所不同，这又将会影响比如 RTM 过程中界面浸润的过程。

编写：益小苏（北京航空材料研究院）

第3章　复合材料的多尺度、多层次结构构造与优化

多尺度、多层次结构构造与优化是复合材料科学与工程学研究中的一个重要基础问题，并且它绝不仅限于界面和界面相。

根据连接度（connectivity）概念，填充型的复合材料被定义为0-3结构，层状复合材料被定义为2-2结构，双连续型的复合材料被定义为3-3结构等，余类推。根据这个定义，以均相结构为起点的热塑-热固复相结构的高分子材料的反应诱导分相及其粗化过程，实际上就是连接度（connectivity）概念里的0-0、0-3和3-3结构的连续的相转变过程，其时域的结构和形态变化极其丰富。当把这个连续的相变置于2-2型受限（confined）空间之内（例如碳纤维复合材料层合板），将形成尺度上梯度分布的3-3型双连续结构，从而赋予材料优异的韧-刚-强组合。但在非控制条件下，获得这种组合的可能性微乎其微。出于分类学的原因，人们一般不把3-3型的热塑-热固复相高分子材料归类为“复合材料”，而仅仅把它看作是多相的高分子材料。就有限组元、高综合的力学性能而言，目前有可能实现多尺度、多层次结构的理论设计和可控制备的微结构及其形态包括0-3系、1-3系、2-2系、3-3系等，其中的0-3系、3-3系和周期性的2-2系被国内外普遍认为可望在近年有所突破。也特别指出，实际的复合结构远比这种×-×系的表达复杂。

这一节里，我们主要以用于航空结构碳纤维增强先进复合材料为例，结合发展趋势和国家需求，讨论这种复合材料的多尺度、多层次结构构造与优化问题。

1　发展背景与约束条件

早在1996年末，美国“先进民用飞机新材料专业委员会”，“国家材料咨询局”，“航空航天工程局”，“工程和技术系统专业委员会”和“国家研究委员会”五大单位就在一份名为《用于下一代民用运输机的新材料》的联合研究报告中指出：“目前影响民航业、制造商和材料工业的动荡不定的经济气候，已经使先进材料的应用准则发生了重大的变化，从而使材料性能不再是选材的首要标准。飞机制造商对民航业降低总成本（包括采购和维修成本）的要求也正在作出反应，要求材料的变化方式是逐步改善，即渐进演化式的，而不是革命性的”。根据这个报告，影响新的高性能材料商业化的主要障碍包括：

1）与基于“老”材料的“老”设计相比，新材料过高的成本效益比，包括采购、制造、取证和全寿命等；

2）对先进的高性能复合材料及其结构而言，至今仍对其基本的失效机理及其相互间的作用缺乏本质的认识；

3）出于技术和安全风险的考虑，工业界缺乏了解先进材料的热情，也没有使用先进材料的经验，更没有等待先进材料发展成熟的耐心；

4）世界范围内的激烈竞争，使材料主管部门很难为中长期的发展计划作出长期的财务承诺。目前，又很难建立起一个精干的专业性的材料研究、发展和供应的基地。

由于这些障碍，20世纪90年代航空先进复合材料的实际使用已大幅度偏离人们在80年代末的乐观的预测。为打破这一僵局，美国制定了一系列针对航空先进材料的研究目标，如减轻飞机重量50%以上，减少制造零件的数量80%以上，在批量生产中降低成本25%以上，减少机身的坚固件数量80%以上等，并因此启动了DMLCC、AFS、LCCP、ACT、ATCAS、CA1等一系列大型研究计划。功夫不负有心人，进入21世纪，以空客A 380和波音7E7等新一代飞机为代表的航空复合材料的应用急剧升温，暗示先进国家在航空复合材料的应用研究、特别是在兼顾高性能和低成本技术方面已取得重大进展。

面对这样的国际发展形势，可以认为，在深入理解先进碳纤维复合材料多尺度、多层次结构的基础上，发展低成本、高损伤容限、通用性的复合材料的微结构优化设计方法及其制备与应用技术，尤其是发展低成本、高效率、增韧性的液态成形技术（如RTM技术或树脂膜浸渗Resin Film Infusion，RFI技术等），潜伏着创新和跨越式发展的大好机遇。

2　“离位”增韧技术及其由来

碳纤维复合材料层合板作为飞机的机身用材料，它由树脂特性所决定的性能包括冲击损伤阻抗（或容限）和玻璃化转变温度（T_g，或湿热使用温度）。航空工业上，前者一般表达为低速冲击后压缩强度（Compression After Impact，CAI），并习惯上以此对韧性分级、划代（图1.3-1）。

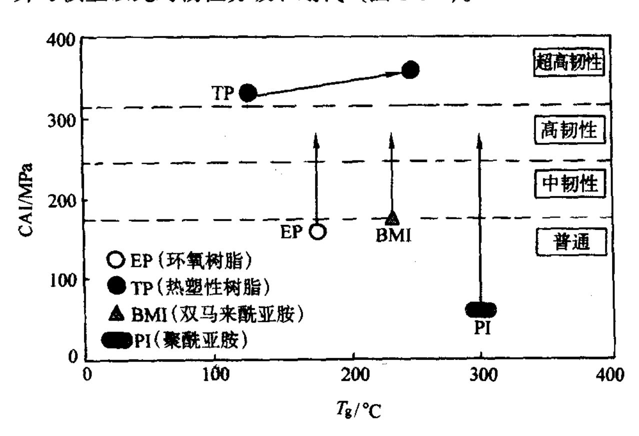


图1.3-1　航空复合材料的冲击后压缩强度（CAI）与玻璃化转变温度（T_g）的示意关系（箭头表示改性发展的方向）

第一代的航空复合材料（$C^{复合材料}$）是单一树脂（$A_{0-3}^{树脂相}$）与纤维（$B_{2-2}^{增强相}$）的简单层状复合（2-2复合），可以表达为$A_{0-3}^{树脂相}+B_{2-2}^{增强相}=C_{2-3}^{复合材料}$。这种复合材料的基体树脂主要是热固性的，如环氧树脂（EP）、双马来酰亚胺（BMI）和聚酰亚胺（PI）等，俗称普通树脂，它们本征脆性（对应图1.3-1中各相关材料点的CAI的位置），因此产生了对基体树脂进行增韧的问题（图1.3-1中的箭头方向）。航空热固性树脂的增韧方法主要是掺入高性能的热塑性树脂，并通过所谓热反应诱导失稳分相及其粗化过程，形成颗粒状、特别是双连续的3-3结构，即$(A_1+A_2)_{3-3}^{树脂相}$，其中的A_1表示热固性树脂相，A_2表示热塑性树脂相，这样就产生了中韧性的树脂。这种办法可以简单地表达为$(A_1+A_2)_{3-3}^{树相脂}+B_{2-2}^{增强相}=C_{3-2}^{复合材料}$。在这个基础上，在20世纪80年代后期直至全部的90年代，产生了一系列所谓的的第二代增韧树脂的复合材料，它们的CAI值通常能够超过200 MPa（参见图1.3-1中的中韧性材料）。

热塑性高分子室温下较硬，也没有黏性，所以这种增韧方法往往牺牲了原来热固性树脂良好的手感黏性和预浸料的铺敷性，即牺牲了部分工艺特性，而且，这种增韧的CAI值

上限通常低于 300 MPa，例如美国 NASA 或波音公司对新型民用航空复合材料损伤容限的高要求。这样，第二代的材料技术又面临挑战。

与此同时，热塑性复合材料（TP）如聚醚醚酮（PEEK）异军突起，它本征的高韧性使它能够比较轻松地达到 300 MPa 的复合材料 CAI 值，似乎天生就是第三代高韧性的复合材料（参见图 1.3-1）。但问题是热塑性复合材料的工艺性能普遍较差，特别是其制造成本大大限制了它的竞争力，而且对这种新材料的数据积累和认识也远不如热固性的材料。到今天为此，高性能的热塑性复合材料仍处于有限范围的应用。从材料复合度的观点，热塑性复合材料的复合方式又回到了第一代材料简单复合的陈臼（$A_{0-3}^{树脂相} + B_{2-2}^{增强相} = C_{2-3}^{复合材料}$），只不过其基体树脂变了。

为了在传统复合材料的基础上实现跨越式发展，同时兼顾高损伤容限（CAI 值≥300 MPa）和优良的预浸料工艺特性，中国学者发展了一种"离位（*Ex－situ*）"增韧的技术。所谓"离位"，从复合原理上讲，就是将复相增韧技术中的增韧相从基体中分离，让它单独与增强相复合，即将式 $(A_1 + A_2)_{3-3}^{树脂相} + B_{2-2}^{增强相} = C_{3-2}^{复合材料}$ 改变为 $(A_1)_{3-3}^{树脂相} + (A_2 + B_{2-2})_{2-2}^{增强相} = C_{2-2}^{复合材料}$，如此，在不改变原有热固性预浸料所有工艺优点、并保持其面内力学性能不变的同时，大幅度提高了复合材料的冲击损伤阻抗，其 CAI 值普遍高于 300 MPa，同时兼顾了低成本。一个以环氧树脂基（EP）复合材料为代表的成功的例子见表 1.3-1。

表 1.3-1 不同 EP 复合材料层合板的 CAI 值及其与 PEEK 复合材料的比较

试 验 样 品	CAI 值/MPa
典型第一代环氧树脂复合材料层合板（对比材料）	150
典型第二代高韧性复合材料层合板 5288（对比材料）	267
PEEK 复合材料（APC－2）（对比材料）	331
PEEK/AS4 复合材料（对比材料）	285
"离位"增韧复合材料层合板（ES－1 型）	345①
"离位"增韧复合材料层合板（ES－2 型）	345①
"离位"增韧复合材料层合板（B 型）	298
"离位"增韧复合材料层合板（ES－3 型）	308

① 这两个值一样纯属偶然。

由于"离位"方法并不涉及基体树脂的化学本质，因此这个方法既适用于环氧、也适用于双马来酰亚胺和聚酰亚胺树脂等。已开展的研究证明了这个普适性。另外，一个十分重要的事实是，既然"离位"方法不涉及基体树脂的化学本质，我们就完全可以对任何现有的传统复合材料在基本不改变其树脂结构和制备工艺的前提下，以最小的成本实现材料的高损伤容限化。

3 "离位"液态成形技术

发展非热压罐的低成本制造技术已成为当前研究的主流，典型的液态成形以树脂转移成形（RTM）为主体，包括各种派生的 RTM 技术如真空辅助 RTM（VARTM）、真空 RTM（VRTM）、真空辅助树脂吸注成形（VARI）、真空熔浸成形（VIP）、热膨胀 RTM（TERIM）、连续 RTM（CRTM）、紫外线固化 RTM（UVRTM）、溶液辅助 RTM（SARTM）、树脂膜熔渗成形（RFI）、树脂注射循环 RTM（RIRTM）、橡胶辅助 RTM（RARTM）、Seeman 树脂浸渍成形（SCRIMP）等。其中 RTM、VARTM、RFI、SCRIMP 及 VIP 称为 RTM 技术最重要的 5 大成形工艺。树脂转移模塑（RTM）和树脂膜熔渗技术（RFI）的主要优点是能够制造高纤维体积含量的大型复杂构形的零件，并保持较高的结构设计效率。在美国 F－22 飞机上，占非蒙皮复合材料结构重量约 45% 的 400 多件承载结构是用 RTM 技术制造的。采用 RTM 技术使 F－22 上结构制品的公差控制在 0.5% 之内，废品率低于 5%，比相同的金属制品减重 40% 而便宜 10%。

所有液态成形技术的原理是共同的：液态、具有反应活性的低黏度树脂在闭合模具里流动，同时浸润并浸渍干态纤维结构，并在压力注入或真空吸注条件下排除气体，最终在模具内完成固化反应，得到成形的制品。就流动路程而言，RTM 可以长程流动而 RFI 一般只能近程流动，因此，RTM 和 RFI 往往采用黏度不同的树脂体系。

所有液态成形工艺过程中都自始至终并存着两个子过程：流动、浸润、浸渗、充模等物理过程和由低黏度液态树脂转变为固体材料的化学反应过程。由于这两个子过程并存且相互作用，导致树脂的黏度随时间和流动路程而增加，由此产生一系列本征性的技术缺陷：①长程流动会越来越困难、特别对大型的 RTM 制品；②增黏引起浸润困难和"干斑"现象；③对树脂的黏度和开放时间提出越来越高的要求，甚至牺牲了力学性能；④最后，传统的加入热塑性高分子的增韧技术因为提高了体系的黏度而失去了可行性。

针对这个技术挑战，国际上首先开展了化学流变学的研究，其目的是定量地计算树脂体系的黏度－温度－时间关系，从而为流动浸渗过程提供一把工艺设计和工艺条件优化的钥匙。今天，化学流变学已经成为液态成形工艺理论的重要基础，并形成了多种模拟软件。但是，以化学流变学为代表的液态成形工艺理论毕竟受限于这个技术的本征性缺陷，它"治标不治本"；其次，对于像 RTM 这类依时间而变化的流程工程学问题，本身就存在许多参数"测不准"问题和过程参数涨落问题，这也是化学流变学解决不了的。

为此，中国学者于 2001 年提出"离位"液态成形技术的新概念，其实质是分离液态成形过程中以流动为特征的物理过程和以反应为特征的化学过程，把时标上两个平行进行的子过程分离成前后衔接的两个子过程，从而从根本上解决两个子过程相互影响的固有矛盾。

"离位"液态成形技术的关键是分离化学反应的组分，其思路类似与"离位"增韧概念里的 $(A_1)_{3-3}^{树脂相} + (A_2 + B_{2-2})_{2-2}^{增强相} = C_{2-2}^{复合材料}$，只不过 A_1 和 A_2 分别表示反应的两组分。以高温的双马来酰亚胺树脂（BMI）复合材料为例，以 PDM（苯环上间位取代的双马单体）作为 BMI 体系的单体，依据"离位"RTM 的思想，制备的 BMI 基碳纤维复合材料的力学性能与常规 RTM 工艺成形的复合材料相当（表 1.3-2），材料的基本物性在层合板内分布均匀，但其工艺技术却显示出"离位"技术的特征性优点：流动过程中树脂基本不增黏，实现了低压注射条件下的长程流动（RTM），而且树脂体系的开放时间相当长，注射加工的时间窗口很大，给储存和应用带来极大的方便。

表 1.3-2 RTM 成形双马来酰亚胺树脂（BMI）基复合材料面内力学性能的比较

指标	G827/BMI－ES（"离位"）	G827/BMI（传统）
弯曲强度/MPa	1 740	1 730
弯曲模量/GPa	115	125
剪切强度/MPa	98	92
纤维体积含量/%	55	55

根据 $(A_1)_{3-3}^{树脂相} + (A_2 + B_{2-2})_{2-2}^{增强相} = C_{2-2}^{复合材料}$，图 1.3-2 是第二反应组分 A_2 与增强相碳纤维织物（B_{2-2}）复合的光

学显微照片。在这个基础上，低温注入低黏度的第一反应组分 A_1，直至液体流动充分浸润和浸渍纤维结构，然后，热引发化学反应，这时，黏附在 B_{2-2}上的 A_2、A_1 两组分发生溶解和扩散，形成均相，它进一步强化了浸渗效果，最后彻底浸渗干态织物。

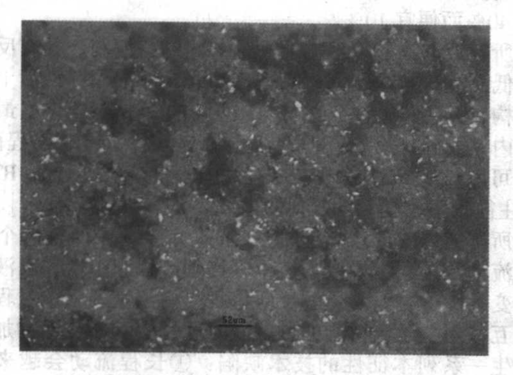


图 1.3-2 "离位"BMI 单体颗粒固定在碳纤维织物上的显微照片

液态成形技术的另一个重大挑战是如何在保持工艺性的同时对复合材料进行增韧。表 1.3-3 以液态成形（RTM）的环氧树脂（EP）碳纤维复合材料为例，比较了用"离位"方法和传统 RTM 方法制备的复合材料的力学性能，值得特别指出的是"离位"RTM 复合材料具有几乎翻倍的 CAI 值。

表 1.3-3 RTM 成形环氧树脂（EP）复合材料的力学性能比较

指标	G827/EP（传统）	G827/EP－ES（"离位"）
纤维体积含量/%	55	55
弯曲强度/MPa	1 580	1 540
弯曲模量/GPa	103	105
层间剪切强度/MPa	85	86
CAI 值/MPa	193	294
增韧相含量/%	0	15

4 复合材料的多层次、多尺度优化

复合材料科学最诱人之处就是它多层次、多尺度的结构设计自由度，这里，最成功的例子莫过于自然界里的天然材料（表 1.3-4）。相对于自然材料尽善尽美的宏微观结构，就结构复合材料的低成本、高性能化技术而言，我们面临的挑战是如何利用中等性能的各组分材料（低成本化），借助巧妙的组合和构造技术（多尺度、多层次结构优化），得到高韧性、甚至超高韧性的复合材料（高性能化）。

表 1.3-4 复合材料的多尺度、多层次结构优化：天然材料与人造材料的比较

天然材料	人造材料
增强相在复合结构中完美的分布与取向	对增强相的分布和取向非常有限的调控
极其优化的宏微观结构	适度优化的宏微观结构
结构对载荷恰如其分地响应和控制	结构对载荷的变化几乎没有可控的响应

在微结构尺度，传统的增韧方法的材料学基础是热反应诱导失稳分相及其粗化过程，在渗流阈值之上，形成颗粒状、双连续的 3－3 结构，参见图 1.3-3。经"离位"处理，这种高效的增韧微结构被恰如其分地放置在碳纤维的层间（图 1.3-4），它对提高层间剪切、$G_{Ⅰc}$、$G_{Ⅱc}$和抗冲击损伤性能具有突出的作用。而在层内，不论是预浸的或是液态成形的，"离位"处理均不改变单相树脂浸渍纤维的效果，从而保持了传统热固性树脂基复合材料固有的高刚度、高强度、与纤维的高界面结合力等优异的性能，以及对施工十分重要的手感黏性和贴模铺敷性。它是一个典型的 2－2 层状复合结构。

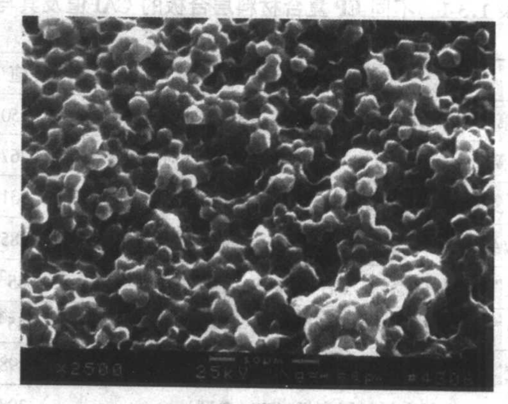
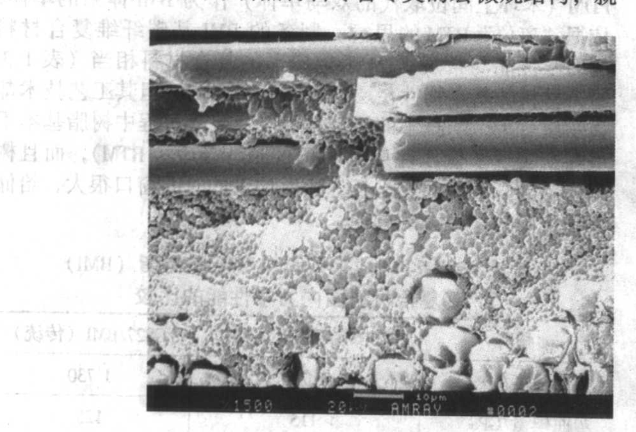


图 1.3-3 热反应诱导失稳分相及其粗化过程形成的颗粒状双连续 3－3 结构



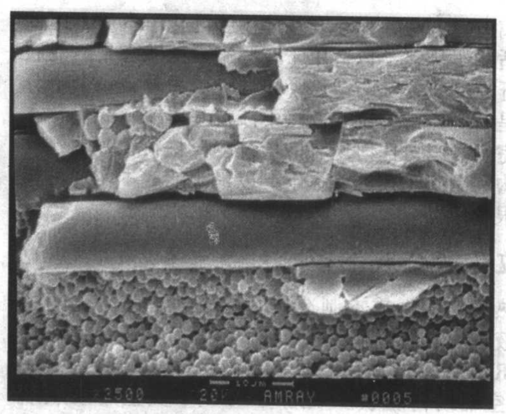


图 1.3-4 仅仅位于碳纤维层间的颗粒状双连续 3－3 结构及其向层内的浅层扩散，可见明显的颗粒结构与纯热固性树脂浸渍层的分界面

"离位"复合的一个独特的结构就是在层间与层内的过渡区域，有一个层间 3－3 颗粒结构向 2－2 层内结构的浅层扩散（参考图 1.3-4），从而产生"机械"的咬合作用，在冲击分层的过程中产生"犁地"效应，引发大量纤维的拔出和断裂（图 1.3-5），导致分层的阻力成倍地增长。

微结构设计和优化的空间还包括层合板整体结构。例如，

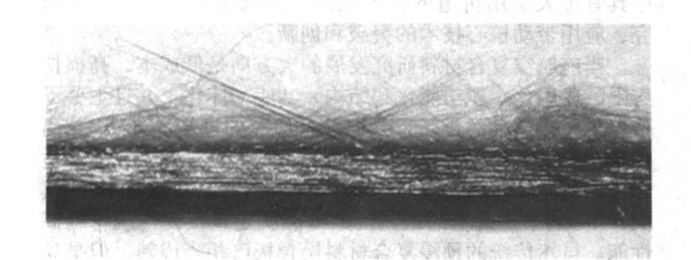


图1.3-5　由浅层扩散的颗粒状3－3结构产生的“机械”咬合，导致在冲击分层过程中形成大量的纤维拔出和断裂

选择性地建立非对称、非周期的层间韧化结构（表1.3-5），可以在很大程度上调节层合板的抗冲击损伤性能。由图的对比可见，虽然韧化层的数目一样而铺设的位置不同，就产生了相当大的冲击损失阻抗和CAI值区别。

表1.3-5　层合板的层间韧化设置与对应的冲击损伤和CAI值对比

项目	1	2	3
层间韧化结构设置			
C扫描结果			
CAI/MPa	229	244	285

简言之，2－2碳纤维层状复合结构中周期、非周期调制等不同设置的3－3双连续颗粒状层间增韧结构、及其向层内浅层组织的扩散是“离位”复合结构最显著的微结构特征，也是材料综合性能得以显著提高的微结构基础。泛言之，撇开分子、链和交联结构等涉及基体材料低维尺度的结构不谈，单单在已有化学结构的基础上，通过复合材料微结构的调整和优化，大幅度提高材料的综合性能，就是目前国际上传统材料高性能化的一个崭新研究方向，而“离位”技术的实质，其实就是对复合材料的微结构进行优化，从而最充分地调动系统中各层次结构的功能潜力，形成协同效应。就增韧而言，也就是分别处理（即“离位”处理）层内结构对面内力学性能和层间结构对抗损伤阻抗的贡献，再将它们周期或非周期地重组，从而获得综合效能的最大化。

5　先进的液态成形树脂体系

在“离位”技术研究的基础上，面对“传统复合材料”的低成本、高性能化挑战，北京航空材料研究院以液态成形专用树脂（RTM、RFI等）为主，发展了系列化的复合材料体系（表1.3-6），其耐温等级根据树脂性质的不同，覆盖从室温、中温、高温直至280℃，其CAI值一般均能够达到甚至高于300 MPa，将在图1.3-1的坐标上形成一条与水平轴基本平行的直线。

表1.3-6　北京航空材料研究院关于液态成形树脂基复合材料主干体系的倡议

材料特征	主要应用
3266环氧树脂基复合材料（RTM） 使用温度≤75℃，3266ES的CAI≥300 MPa，基本性能相当或优于CYCOM 823 RTM	在室温条件下注射，适用期寿命至少为24 h，高疲劳性能，高韧性。可用于螺旋桨叶、直升机的机身、发动机短舱和民用机次要结构等
5268环氧树脂基复合材料（RTM） 使用温度≤130℃，5268ES的CAI≥300 MPa，基本性能相当于CYCOM 875 RTM	在79℃以下注射，注射适用期寿命至少12 h。可用于民机主承力及次承力结构、军机次要结构及直升机等
5288环氧树脂基复合材料（预浸、RFI通用型） 使用温度≤130℃，5288ES的CAI≥300 MPa，综合性能相当于977－2和977－3	预浸料、RFI两用，工艺性能良好。可用于航空主承力及次承力结构、包括直升机等
6421双马树脂基复合材料（预浸、RTM、RFI通用型） 使用温度180℃，6421ES的CAI≥300 MPa，基本性能接近CYCOM 5250－4 RTM	可以实现预浸料、RTM和RFI通用。可用于飞机主承力结构、发动机构件以及导弹弹体等
高温聚酰亚胺树脂基复合材料 使用温度≤280℃的材料的有两个选择 1）LP 15聚酰亚胺树脂基复合材料，预浸料热压成形，CAI≥300 MPa， 2）RTM液态成形用聚酰亚胺树脂基复合材料，它又包括RTM和RFI两个选择，目前正处于研制阶段	1）预浸料热压成形，工艺性能良好，可用于发动机部件等 2）RTM和RFI用聚酰亚胺树脂的研究基本与美国NASA研究同步

注：ES指“离位”高性能化改性处理

6　“离位（Ex－situ）”与“原位（In－situ）”的对立和统一

从辩证法的观点，“离位”技术的思想无非是把复杂的材料结构分解成相互独立起作用的子结构，或把材料制备过程分解成相互之间尽量互不干扰的子过程，分而治之地解决问题。根据目前的理解，我们可能将面内的强度、刚度与层间的韧性及其抗分层性质适当分离，也可能将流动过程与化学反应过程适当分离。这种分离可以发生在空间位置，也可以发生在时间序列上。与这个思想相对应，“原位”思想的核心是创造适当的条件，将时间、空间上的各个子过程、子结构在同一个时间和同一个位置内发生，一步解决问题。在复合材料领域，“原位”复合技术的研究在树脂基复合材料里有，在金属基、陶瓷基复合材料里也有。

仅以树脂基复合材料里的热致液晶高分子改性的热塑性树脂“原位”复合材料为例，传统的方法是将固定形状的填充相（例如颗粒或纤维）置入热塑性高分子材料内，并在这个热塑性高分子材料熔融的条件下实现复合，得到0－3型

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

的复合材料。在这个熔融条件下，填充相通常不溶不熔，保持其形状不变。而“原位”复合也是先把两个组分放置在一起，但不同的是，它在一个合适的温度窗口内这两个组分同时熔融。由于特殊的流变学差异，熔融流动过程将诱导其中的低粘度相成纤，从而形成一种分散相在基体中以一定的纤维长径比取向的结构。在这个过程中，即出现了一种微细的纤维结构，而它本来并不存在，即得到一种1-3型的分散取向复合结构，“原位”由此得名。

“原位”复合的优点是思路简单，技术方便，上手很快，但缺点是过程控制复杂，微结构的重复性、可控性差，推向应用非常困难。例如上述的热致液晶高分子改性的热塑性树脂“原位”复合材料，其成纤过程过分地取决于流动条件，结果使它的流变学演示作用往往强于其工业应用作用。

矛与盾常常相互对立，但它们也常常相互借鉴、相得益彰。在技术发展的长河中，任何技术创新自有其发展的继承性，“离位”技术当然不例外。“离位”技术正是受启发于“原位”技术的不足而发展起来的。

7　小结与展望

技术创新的灵感来源于实践，尤其来源于工程应用领域中具有重大实用价值的技术实践。也就是说，需求带动研究，应用带动核心技术的突破和创新。

当前航空复合材料研究发展的大方向是低成本、高损伤容限、通用化、多功能化和结构-功能一体化，并且主要不依赖材料化学上的进步来换取综合性能的进步。显然，“离位”技术的发展符合这个方向，因为“离位”增韧技术普适于不同的树脂基体，因而也就“通用”、并且“低成本”。其次，“低成本”技术的最大挑战可能就是直接使传统材料高性能。虽然传统的预浸复合材料层合板已相当成熟，但是先进国家仍不遗余力地优化性能，扩大应用，目前世界上最先进的空客A380和波音7E7等飞机上选用的大量的材料其实就是这样的“传统材料”，因此，必须非常重视这些材料的高性能化研究，事实上，“离位”技术的发展正是从这里起步的。

“离位”技术的科学基础是充分理解和利用复合材料丰富的微观、细观尺度效应和多层次结构效，来发展兼顾各种性能与功能的新材料，实现传统材料的低成本高性能化。但同时也必须看到，不同相间、不同尺度和层次的结构之间是如何通过协同耦合，得到功能或性能的优化，仍是一个未解的科学之谜。

编写：益小苏（北京航空材料研究院）

第4章　复合材料及其制品的先进制造技术

第3章已经初步讨论了先进复合材料的重要成形技术—液态成形（例如RTM）技术。事实上，液态成形技术不仅应用在树脂基复合材料领域，也同样应用在金属基复合材料领域和陶瓷基复合材料领域，典型的例子是金属基和陶瓷基复合材料的熔体浸渗技术，例如在高熔点金属骨架或陶瓷骨架的基础上浸渗金属或金属间化合物，或者浸渗玻璃等。

论述复合材料制造技术的传统方法是分门别类地介绍，这也将出现在本卷以后的篇、章、节中。但是，一个重要的发展趋势和事实是，复合材料作为一个材料系统比任何其他材料都更侧重集成，因此也就更加必须发展集成制造技术，以及超越制造技术本身的“设计-材料-制造-验证”一体化技术。这个发展大趋势就好像是化工领域经历过的由单元操作走向流程集成一样。因此，这节仍以航空复合材料技术为例，着重介绍这个方向的发展。

1　航空结构一体化技术的内涵与发展背景

面向经济全球化的挑战，航空材料与制造的性能/价格比成为越来越重要的竞争武器。据国际复合材料协会的统计，在航空复合材料结构成本中，材料占15%、铺层占25%、装配占45%、固化占10%、紧固件占5%。由此，降低装配成本和铺层成本最可能创造竞争优势。改变铺层方式和装配方式也就改变了复合材料的微结构和宏观结构，同时必然减少紧固件及紧固环节，使得结构的紧凑性（减重）和承载的合理性（高性能）大大增加，带来性能和价格的同步进步。航空结构一体化技术正是建筑在这个基本判断的基础之上。

航空结构一体化技术的杰出代表是美国第四代战斗机F-22。通过结构一体化技术，F-22战斗机实现了将11 000个金属零部件减少为450个，600个复合材料零部件减少为200个，135 000个紧固件减少为600个，其直接获益是减量化，提高制造效率，特别是大幅度减小了装配成本（图1.4-1）。

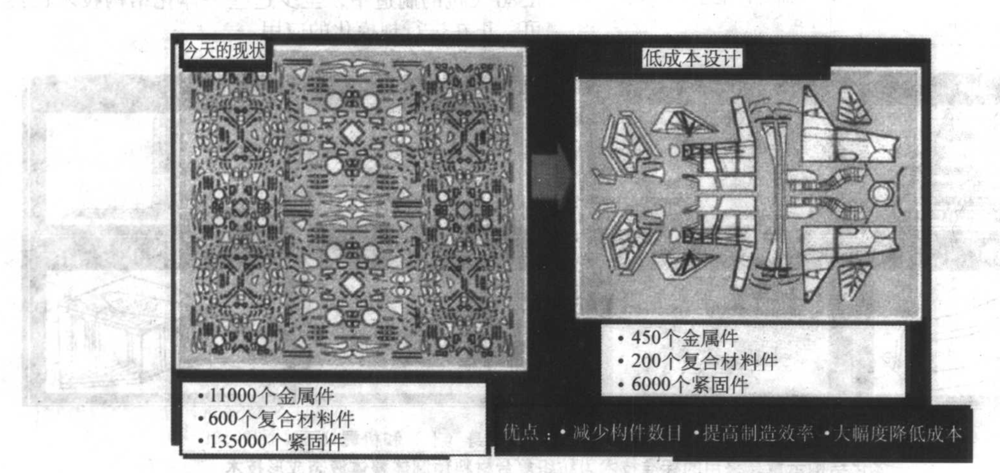


图1.4-1　美国F-22战斗机的结构一体化设计示意及改进效果

就复合材料而言，一体化技术的先决条件是一体化的设计。在材料与制造技术方面，一体化技术的突破口是用机械化、特别是自动化的制备制造技术代替传统铺层的手工活和手艺活。为此，存在两种选择，其一，用自动铺带（不同带宽的预浸料）或自动铺纤维（干态或预浸的纤维束、丝束等）技术直接将纤维、丝束和不同带宽的预浸料按照设计要求铺放成形，然后通过传统的热压罐技术或先进的液态成形技术、电子束原位固结技术等，得到最终的结构制品。自动铺放的复合材料铺层结构与手工铺放的基本一致，但效率更高，精度更高，并且纤维的连续性和制件的尺寸不受手工铺放的限制，因此结构完整性更优越。自动铺放过程通常在复合材料结构的制造现场实现。其二，在纤维和制品之间选择一种中间状态的纺织材料或织物（机织物、针织物、编织物、缝纫织物、无纺织物、经编织物等），特别是干态预铺的厚织物、或者索性就是直接编织出的结构预制体（2D或3D织物与结构），将其合理剪裁后在模内铺放，然后用先进的液态成形的方法等，制造一体化的结构。这个过程通常由织物制造者和复合材料结构制造者共同完成。相比起来，自动铺放技术的制造柔性高，航空结构制造者的投资大，航空制造的专业性强；而纺织复合材料技术的工业通用性强，航空结构制造者的投资小，但由于它在复合结构上与传统铺层结构的差异，它在航空结构上的应用尚需要广泛的性能认证。目前，这两条路线在国际上都很流行。

复合材料结构的一体化还包括结构的整体化（如上述的F-22战斗机）和结构-功能一体化两个方面。特别是结构-功能一体化技术正得到国际上的普遍重视，被认为是一体化技术发展的新阶段，这个问题在本篇里我们还要专门讨论。

2　纺织复合材料技术与结构一体化（整体化）技术

在航空结构的一体化方面，纺织复合材料可能具有最大的发展机遇。美国NASA首先对目前可能应用于先进复合材料的纺织技术进行了一次综合的评价论证，其结果见表1.4-1。

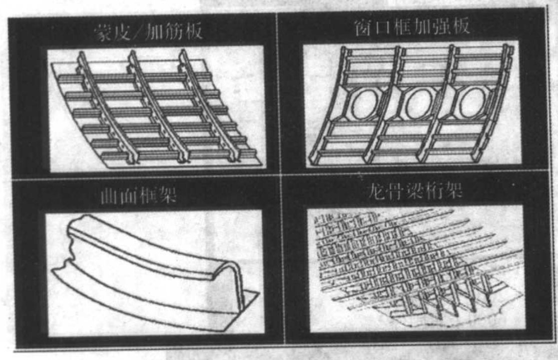
在这个论证与广泛的研究工作的同时，NASA又总结出典型的民用飞机机身结构和机翼结构复合材料一体化技术（图1.4-2）。NASA对纺织复合材料技术和航空一体化结构技术的这些总结基本得到欧洲空客公司的认可。举例来说，蒙皮结构可以广泛采用多向经编布织物（NCF，Non Crimp Fabric）

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

表 1.4-1 可能应用于先进复合材料的纺织技术及其长短处比较

纺织技术	技术优点	技术局限
低卷曲无纬布	面内性能优异 剪裁性能优异 机械化织造程度高	横向和面外性能差 织物结构的稳定性差 铺放工序人工操作强度大
2D 机织织物	面内性能优异 铺放特性优异 机械化织造程度高 一体化机织成形的可能性 适用于大面积铺放 已存在大量的性能数据	有限的轴外性能剪裁特性 面外性能差
3D 机织织物	中等的面内和面外性能 机械化织造程度高 少数几种机织成形的可能性	有限的轴外性能剪裁特性 铺放特性差
2D 编织预制体	比较均衡的轴外性能 机械化制造的程度高 非常适用于复杂的曲面造型 铺放特性优异	因为设备限制导致有限的预制体尺寸 面外性能差
3D 编织预制体	优异的面内和面外性能 非常适用于复杂的造型	低速的预制体制造 因为设备限制导致有限的预制体尺寸
多向经编布（NCF）	可以剪裁得到面内性能均衡的织物 机械化织造程度高 批量化生产的多层织物 适用于大面积铺放	面外性能差
缝纫	面内性能优异 机械化制造的程度高 极高的损伤容限和面外性能 优异的装配辅助手段	面内性能损失较大 复杂曲面结构的造型能力不足

真空辅助液态成形技术来制造，而筋、肋和珩条即可以采用 NCF 织物的模内铺放或缝纫技术来预制，也可以采用 2.5D 或 3D 的编织物或机织物预制件，然后将两者借助缝纫、预黏合或共 RTM 技术等实现一体化成形。在空客公司目前的 A380 飞机的制造中，至少这些一体化结构技术已经认证许可，正在进行规模化的应用。



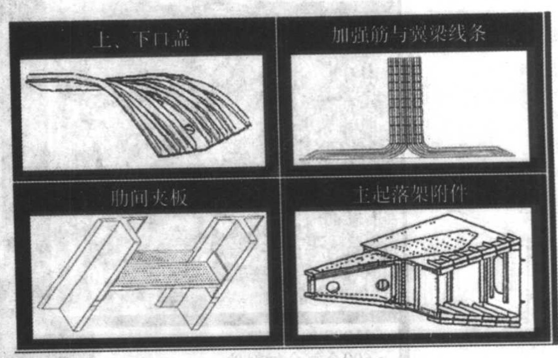


图 1.4-2 得到 NASA 验证的典型飞机机身（上）和机翼（下）一体化结构示意，采用的标准技术为纺织复合材料预制体整体液态成形技术

值得指出，首先，纺织技术提供的仅仅是结构预制件，纺织复合材料必须与液态成形技术相结合才会有生命力，才会有价值。其次，复合材料结构的一体化程度取决于纺织预制件的一体化程度，以及液态成形模具技术的整体化程度。第三，航空结构一体化或结构功能一体化技术要求我们转变观念，走“设计－材料－结构”一体化的发展新路；而就制造技术而言，柔性纺织预制体的预制技术是“材料－结构”一体化技术和液态成形技术的核心和关键。

3 复合材料自动铺放技术

与纺织复合材料整体制造技术并行发展、并且也得到航空制造行业认可的另一项整体制造技术就是复合材料自动铺放技术。自动铺放技术脱胎于手工铺层技术。手工铺层的缺点是要求铺层人员有很高的技艺，要有“绝活”，费工费时，因此效率低、成本高（占总成本的 1/4），因此，在 20 世纪 60 年代初，在手工铺层复合材料出现不几年，就出现了自动铺带（Automated Tape Placement，ATP）技术，并在 1980～1988 年期间广泛用于美国国防工业。20 世纪 90 年代以来，航空航天制造业的兴趣又转移到自动纤维铺放（Automated Fiber Placement，AFP 或 Automated Tow Placement，ATP）技术。目前，这两类技术都已从初期的军用转向民用，如波音 777 的水平垂直安定面蒙皮、A330/A340 的襟翼蒙皮等。

就材料技术而言，被铺放的所谓“带”其实就是不同宽度的树脂预浸带，而所谓“纤维”其实就是干态的碳纤维束，或者是热塑性的混纤纱。表 1.4-2 作为例子，给出了用于纤维铺放技术的典型的热固性预浸带的规格要求。

表 1.4-2 用于纤维铺放技术的典型的热固性预浸带的规格要求

宽度	(0.635 ± 0.025 4) cm（窄带） (7.62 ± 0.025 4) cm（宽带）
名义厚度	0.015 cm
厚度精度	小于总厚度的 25%
树脂含量	35% ± 5%
孔隙体积	< 3%
拉伸强度	只测量和报告（只对窄带要求）
产品形状	矩形截面
丝束分叉	宽小于 0.076 cm；长小于 7.62 cm
丝束同心度	小于 0.76 cm 偏差（任一线性英尺上）
残留溶剂	小于 0.01%

自动铺放技术的原理其实很简单（图 1.4-3），即用机械化或自动化的铺放取代手工铺放。就学科属性来讲，这个方向其实属于制造技术领域的范畴，其中相当多的内容是自动铺放设备的设计、制造和工程化应用。自动铺放技术主要包含两大关键技术，一个是多自由度、精确定位的空间轨迹和位置的控制技术，这主要通过机械手或多轴的铺放系统来实现；另一个就是铺放头技术，它是自动铺放技术的关键，因为它集成了预热、对层下区域的加热、精确定位与铺放、以及预压实和压实等多功能，并且能够适应一种或几种不同宽度、不同质量、含胶或无胶的预浸带或纤维束。加热头一般可用热气体及红外加热，还可能电子束原位固结等。

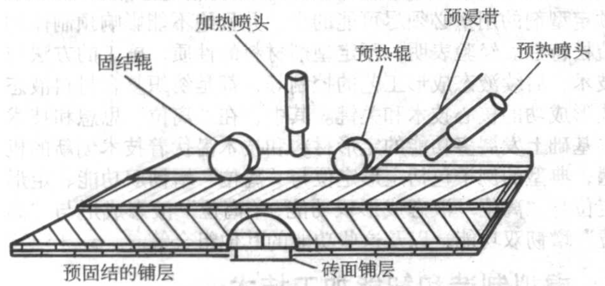
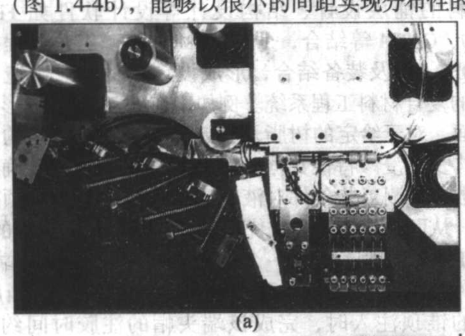
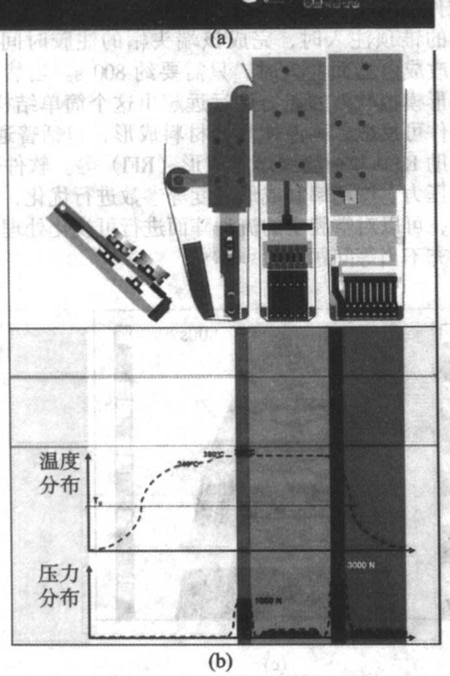


图 1.4-3　自动丝束铺放技术制备热塑性复合材料的原理示意

在变曲率半径、变截面厚度、大型空间尺寸、复杂型面的铺放过程中，关键的工艺要求是必要而均匀的压紧力、温度和压力作用时间等。一个典型的铺带设备的铺放头见图 1.4-4。在这个铺放头上，设计了不同的压力分布、温度分布区域（图 1.4-4b），能够以很小的间距实现分布性的压力和



(a)



(b)

图 1.4-4　一个实际的自动铺带头的结构（a）；对于铺带头的铺放位置的温度、压力分布（b）

温度传递，以便按照指定的复合材料结构，完成纤维带或纤维束的精确铺放与定位定形。这是复合材料设备和装备领域充满机遇和创新的新方向。

对于热固性复合材料预浸带，由于预浸的胶液可以固定纤维带，所以它的铺放相对容易。但自动纤维铺放头还要考虑干态的纤维束的固定，这时的一个选择是一边铺放一边缝纫固定，也就是说，铺放头上还集成了单边的缝纫头。显然，这样一来，铺放头将非常复杂。一般讲，同样的铺放设备往往可以配备不同的铺放头，以适应不同的铺放需要。

除铺放头之外，典型的铺放设备通常还配备了机器人系统，以便实现复杂的空间定位铺放，包括负曲率的型面铺放等。就制造技术而言，这里的核心技术是计算机控制的空间轨迹设计，图 1.4-5 是一个进气道的铺放轨迹设计。图 1.4-6 是几种典型的铺放设备。可以认为，自动铺放技术是数字化技术、精确制造、以及材料 - 结构一体化技术在复合材料结

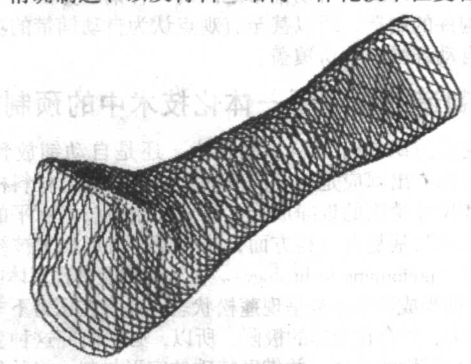
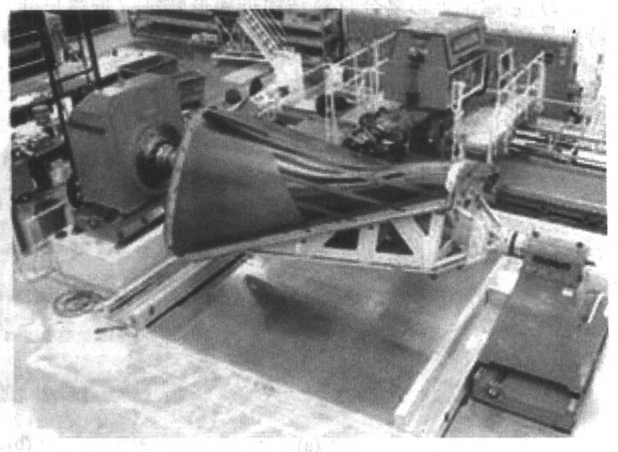


图 1.4-5　进气道的铺放轨迹设计

(a) 制造机翼结构



(b) 制造非对称的机身结构

图 1.4-6　自动纤维铺放设备的制造过程举例

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

构制造领域的最生动的体现。

F－22战斗机的机翼成功采用自动铺带技术完成机翼上下蒙皮的铺层工作。该机翼蒙皮外形尺寸约为6.0 m×5.7 m，并有一定曲度，厚度变化范围为从翼尖的3.8 mm到翼根的14.2 mm，每一机翼的质量约为113 kg。所用的自动铺带机设备可铺76.2 mm至152.4 mm宽的碳纤维预浸带（带厚为0.2 mm），可达到30 m/min的铺层速度和±1.27 mm的铺层精度。与手工相比，先进铺带技术可降低制造成本30%～50%。F－35的机翼是用7轴纤维自动铺放机制造的。F－35的蒙皮与机翼承力装配件相连接，尺寸大约3.66 m×4.27 m，重162.7 kg。

自动铺带和自动纤维铺放的主要区别在于前者面向大面积、低曲率半径的铺层如蒙皮结构，而后者面向大曲率半径、多数是回旋体的铺层如进气道结构等。由于自动纤维铺放是介乎自动缠绕与自动铺带之间的一种铺层方法，特别适于复杂构件的制造，所以甚至有观点认为自动铺带的功能大多能被自动纤维铺放所覆盖。

4 从制造的角度看一体化技术中的预制技术

无论是纺织复合材料预制技术，还是自动铺放预制技术，其目标产出都应是近净成形的预制体。复合材料构件形状精度和尺寸精度的近净成形性是现代制造技术水平的重要标志。在树脂基复合材料方面，这种近净成形技术被统称为预制技术（preforming technology)。由于织物及其预制体或在铺放过程中的半成形体通常呈现蓬松状态，具有在压力下非线性变形的能力，并存在变形的极限，所以，必须研究这种变形能力与近净成形性的关系，并借助特殊的定形材料，将某种预制状态固定。这种技术又被称为预定形技术（tackification technology)，而用于预定型的材料被称为预定形剂（tackifier)。预制件技术及预定形技术可以定义为（参见图1.4-7)。

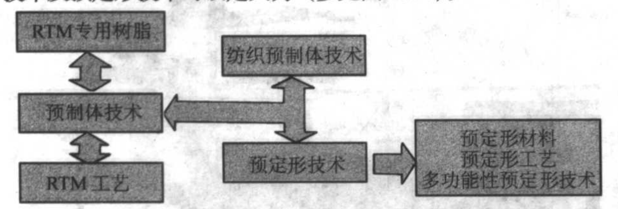


图1.4-7 先进液态成形技术的几个关键技术分解

1）它赋予干态复合材料结构、特别是纺织复合材料结构（包括织物铺层结构和编织结构等）必要的自支撑性（free standing)，同时不影响这种结构的疏松的结构特征，以便在液态成形过程中液态树脂能够顺畅地浸润和浸渗结构预制体。

2）它赋予干态复合材料结构近净形特征（近终尺寸)，特别是高体积分数的情况下（纤维体分>58%)。事实上，干态复合材料预制体结构越接近终尺寸，它在RTM模具中的铺放和定位就越容易，液态成形的质量也就越高。

3）考虑到复杂复合材料结构可能面临多次的定形和模内安装，所以要求经过定形剂定形处理的预制体具有反复变形的性质。反复变形的实现只要通过适当的加热即可完成，同时，不过分地影响结构的自支撑性和近净形特征。

4）经过液态定型剂处理的预制体应该具有良好的复杂形面的铺覆能力，至少应该适用于复杂形体定形和模内定位的要求。

如果复合材料构件的主成形工艺是RTM液态成形工艺，则选用的预定形剂的性质必须与RTM树脂完全兼容，同时，预定型剂的用量必须尽可能的少，并且绝不能影响预制体的疏松特性。经验表明，预定型剂材料的性质，施工的方法与技术，后续液态成形工艺的控制等，都是纺织复合材料液态成形成功的核心技术和关键。其中，在“离位”思想和技术的基础上发展多功能的定形材料和技术潜伏着技术创新的机遇，典型的例子包括定形定位与“离位”增韧双功能、定形定位与“离位”液态成形双功能、“离位”液态成形与“离位”增韧双功能，以及这些功能的其他组合等。

5 虚拟制造和智能加工技术

随着复合材料及其构件的制造向机械化和自动化的方向发展，加工制造的数字化趋势势不可挡。早期的数字模拟出现在当时机械化程度较高的缠绕技术中，而今天的发展和应用就已广泛地普及到液态成形（如RTM－Worx、PAM－RTM)、自动铺放的轨迹计算（如Acraplace）等，并且上与复合材料的铺层设计、结构设计等设计软件如FiberSim、TEXCAD、CATIA等结合，下与CAM软件、工艺过程控制软件如COBRA等及装备结合，形成设计－材料－制造－验证一体化的复合材料工程系统。例如，在RTM液态成形技术的模拟方面，对于给定的树脂及其流变学表达，给定的预制体织物结构及其浸渗特性数据，RTM软件基本可以准确地设计工艺参数，预测工艺条件对液态成形过程的影响，预估可能的缺陷，从而以虚拟的方式优化工艺，确保制造过程的质量。

图1.4-8就是这样的一个例子，对一个锥性的端头帽，RTM软件预估了注胶口位置与注胶时间的关系，当胶液由端头帽的锥顶注入时，完成该端头帽的注胶时间约3 600 s钟；而改成由端面注入时，只需要约800 s。当然，今天的液态成形模拟软件的能力已远远超出这个简单结构的范围，这些软件可模拟各种液体复合材料成形，包括普通的RTM、真空辅助RTM和树脂膜熔渗成形（RFI）等。软件可以对诸如注射压力、流动率和成形温度等参数进行优化，也可计算闭合力，可以对空腔中的流动阵面进行可视化处理，以防止出现填充不当等问题。

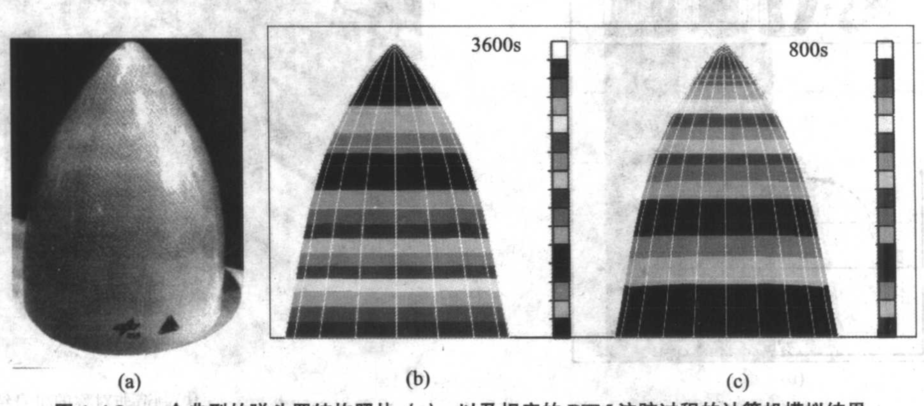


图1.4-8 一个典型的弹头罩结构照片（a)，以及相应的RTM注胶过程的计算机模拟结果；(b）由弹头罩尖锥注入导致的时间消耗；(c）由端面注入导致的时间消耗

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

注胶完成后的固化工艺过程也可以模拟，例如 COBRA 软件主要就是用于热压罐固化工艺的模拟和优化的。以美国 F－22 飞机的构件制造为例，传统的固化工艺试验或摸索的一次试验费为 3 000 美元，设备占用时间 2 天，运用该软件后，20 min 内即可获得同样的固化信息，每运行一次仅花 20 美元。在这个基础上，F－22 第一套复合材料构件的交付合格率达 98%。

展望未来，先进复合材料的智能加工技术将会是一个带共性、关键性的技术突破口。一个智能加工系统包括 5 大要素，即先进的传感器及其应用技术，材料模型与工艺模型（虚拟技术），工艺参数与结构参数的相互关系模型，计算机人工智能（或专家系统），一个可实施控制的材料制备机械（如热压罐、缠绕机、自动铺放设备、液态成形系统）等。一个复合材料智能加工的原理性框图如图 1.4-9 所示。

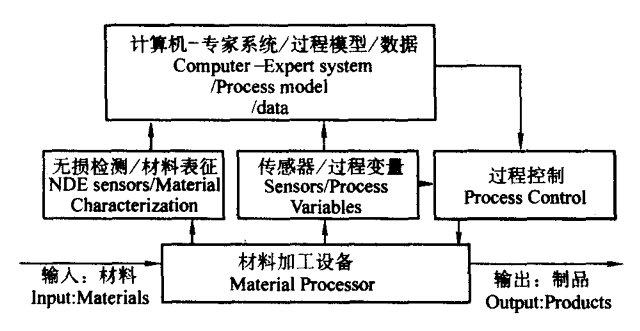


图 1.4-9　一个典型的材料智能加工系统的原理结构框图

先进复合材料的智能加工技术建筑在先进的传感技术之上，主要包括对温度、压力、流动和固化等工艺参数或材料参数的原位、在线、实时、无损的传感技术和监测技术，其典型的例子可以总结在表 1.4-3 中。

表 1.4-3　可用于复合材料制备加工过程测量的传感技术及应用举例

传感方法	测量量	传感或监测	举例
波谱学方法	化学状态	流动，固化	红外光谱，拉曼光谱，紫外光谱，荧光发射
电磁学方法	电性质（如电容、电导等）	温度、流动、固化	介电特性（AC），凝胶化测量（DC），DC 电介质分布式网格（SMART-weave）
视觉方法	可视的过程状态变化	流动	光学照相及配套的软件技术
热学方法	温度	温度（发热起始点）	红外成像，热电偶
声波方法	机械响应	流动，固化	直接测量，表面波方法，反射波方法，波导方法，声发射方法
力学方法	压力和黏度（刚度）	压力（脱模固化）	

波谱学的方法通常总联系着传输光纤，例如荧光光导固化传感器基于纤维光学荧光测定原理，探测树脂交联结构形成过程中树脂荧光的变化，一般用直径 1 mm 的石英光纤作为传感器，测量固化期间波长和荧光强度的变化，显示出黏度和固化度的关系。而红外传输光学纤维传感器主要用来监测固化过程特征峰的显现和消失，定量地跟踪化学过程。传送到检测器的光谱信息包含工艺过程中任一时刻的官能团类型和密度，由这些信息可以推论反应动力学和反应机理。热电偶用于温度监控，它一般被嵌装在模具或复合材料内部的多个位置，用于跟踪反应过程。电磁学方法中最具代表性的是介电传感技术。介电传感器主要用来记录随固化过程的电容量、电导率或阻抗的变化，其中的直流（DC）介电传感技术最常用，可以表征凝胶前树脂的固化过程，目前已经商业应用的有所谓“SMARTweave”分布式传感器。声发射技术可用来定性记录成形固化过程中声信号的变化，推测流动与固化过程。一般讲，介电、声和紫外、可见光谱等检测方法都很实用，但是它们所提供的固化过程的基本信息量都很有限。有前途的新方法之一是根据远红外光测定原理，用光学纤维的传输能力来获取大量工艺过程中的材料基础信息，这些信息往往包含在电磁波谱的红外区。

热电偶、压力传感器、黏度计主要用来监测反应过程，是传感装置的基本部分。厚度大的复合材料因反应热引起温升，复合材料内部将显示更高的温度，对不同树脂配方，这种内外温度的差别将很大。压力传感器一般被安装在模具内表面，用于监测模内局部压力的变化。黏度测量主要用来监测固化过程中黏度的变化，但难以排除纤维及界面的影响。

为了实现精确的二维或三维的测量和传感，先进的传感器常常组成系统—所谓的“传感矩阵（sensor array）”。典型的例子如测温的红外成像，分布式的介电测量如 SMART-weave，以及定点定位的光纤埋入式的系统等。

由传感系统得到的工艺和材料信息组成计算机系统的输入量。利用计算机内基于知识的模型系统、人工智能、专家系统等，输出正确的工艺参数，控制工艺过程和制备设备等，实现复合材料的可控制备加工。显然，对智能加工系统投资的回报是更高的生产效率，更高的制品质量，无废品的制造等。其次，它与计算机辅助的复合材料微结构设计、以及结构－功能一体化的大型结构设计相结合，将大大提高现代复合材料的设计水平和制造水平，并最终降低成本。

编写：益小苏（北京航空材料研究院）

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

第5章 先进复合材料的发展走向

材料的复合化是当代材料科学和工程学发展的大趋势。在这个大潮流里，有几个发展动向值得关注，可能潜伏着大好的发展前景：①复合材料向低维化复合（也称精细复合）的方向发展，纳米复合材料应运而生；②复合材料向多功能、强功能或结构-功能一体化的方向发展；③在计算材料科学的支持下，复合材料科学更加注重材料性能和功能的模型化技术，并从“炒菜式（trial and error）”式的发展模式向结构可控制、性能和功能可设计的方向发展；④复合材料向智能化或仿生的方向发展。下面的介绍仅举前三个方向的发展为例。

1 复合材料的低维化发展

20世纪末21世纪初，复合技术和复合材料积极地向低维尺度的方向发展，纳米复合材料的研究异常火热。在高分子基的复合材料方面，首当其冲的是纳米尺度的黏土改性的复合材料，其最具代表性的突破是丰田公司于1989年开发的尼龙6/纳米黏土复合材料，这种新型纳米复合材料具有优异的力学性能、耐热性能、阻燃和低密度等性能。这项基础成果迅即进入产业化，带给人们莫大的期望。此后，发达国家在纳米复合材料的基础研究和应用开发上投入大量人力物力，主要集中在热塑性聚合物（尼龙6、尼龙66、聚烯烃、聚酯PET、聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯等）和热固性聚合物（环氧树脂、不饱和聚酯等）以及热塑性弹性体（聚氨酯、硅橡胶等）的纳米复合材料研究上，研究重点是如何实现无机物的纳米分散、改善填充物与基体材料的界面相容性和加工性能。但是，黏土改性的纳米复合材料并不是处处灵验的，这就产生了纳米复合效应的问题。鉴于这方面已有大量的论述，本节不再展开介绍。

在这节里，我们仅仅讨论纳米复合效应里的两个较新的问题，即：①纳米复合材料的自组织行为，②纳米结构预制体技术及其复合材料问题。

（1）特殊相互作用导致的低维度复合材料的自组织行为

在复合材料科学里，复相基体之间以及填充相与基体之间的相互作用是一个不可回避的事实，它对复合材料的功能具有重大影响，特别是当填充相的尺度在纳米条件下，自团聚倾向异常严重。但一个有趣的发现是，对复相高分子基体，即便不出现大范围、大规模的高聚物-高聚物分相，产生贯穿全体系的连续的相界面结构，而仅仅是特殊的纳米碳纤维（Vapor Grown Carbon Fibers，VGCF）VGCF-高聚物之间的相互作用，也会明显降低体系的导电渗流阈值，并且特殊的热处理还会把这种渗流现象推向更低的水平。图1.5-1为0-3型VGCF/PMMA（聚甲基丙烯酸甲酯）/HDPE（高密度聚乙烯）三元复合材料的渗流导电曲线，HDPE含量是中间变量。当HDPE含量为零时，三元体系退化成VGCF/PMMA两元系，其渗流阈值大约为8份VGCF比100份PMMA。仅仅加入1%（质量分数）的HDPE就把这个三元系的渗流阈值降了一半，即4.0%。增加HDPE的含量至5%（质量分数）并没有明显改变体系的渗流行为。如果把1% HDPE含量的试样再热处理一次（190℃/15 min），材料的渗流阈值进一步下降到1.5%。

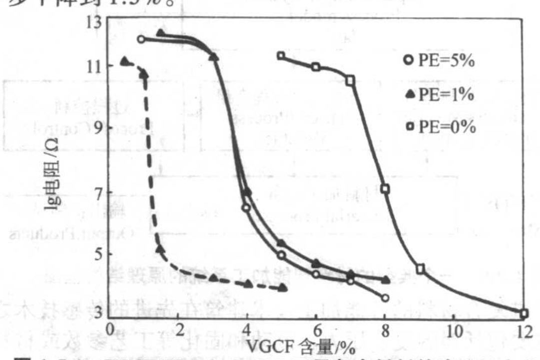
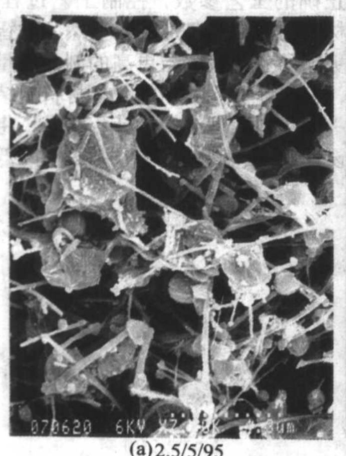


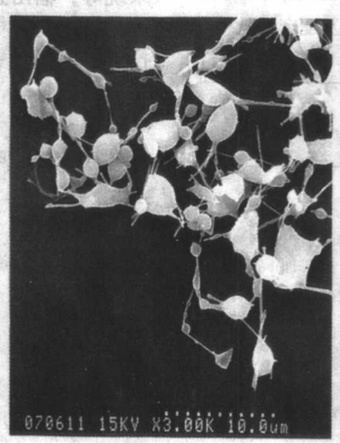
图1.5-1 VGCF/PMMA/HDPE三元复合材料的渗流导电曲线，HDPE含量是中间变量

（实线：190℃模压15 min；虚线：190℃模压15 min后再在190℃/15 min热处理一次）

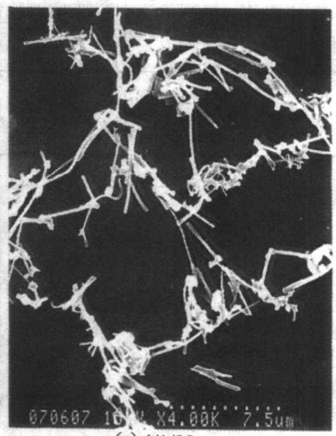
扫描电镜的观察发现（图1.5-2），在5% HDPE含量的三元体系里，HDPE相在PMMA中的分布已经不足形成连续相，HDPEP仅仅是PMMA连续相基体中的一个个孤立的粒子。进一步减少HDPE的含量至1%时又发现，这些完全不接触的HDPE粒子主要分布在VGCF纤维的两个端头位置，并且依靠这种团聚作用将原先分散的VGCF结成一张空间的导电网络骨架！这就是在极低HDPE含量条件下极低渗流阈值（约1.5%的VGCF）出现的材料微结构原因，这时，本征绝缘的HDPE粒子扮演了一个“机械夹头”的作用，它恰到好处地把VGCF“导线”的端头机械地连接到一起，从而最大限度、也最经济地利用了VGCF的导电作用。



(a) 2.5/5/95



(b) 1.5/5/95



(c) 4/1/99

图1.5-2 VGCF/PMMA/HDPE三元复合材料中的PMMA被化学萃取后的SEM扫描电镜照片

（a、b、c为VGCF/HDPE/PMMA质量比）

一个逻辑的推理是，如果这种 HDPE“夹头”在其熔点附近大膨胀，使机械连接的 VGCF 端头脱离接触，则会出现大 PTC 现象。这个推测已被实验证实（图 1.5-3）。相比之下，不含 HDPE 的两元复合材料 VGCF/PMMA 只有较弱的 PTC 现象。

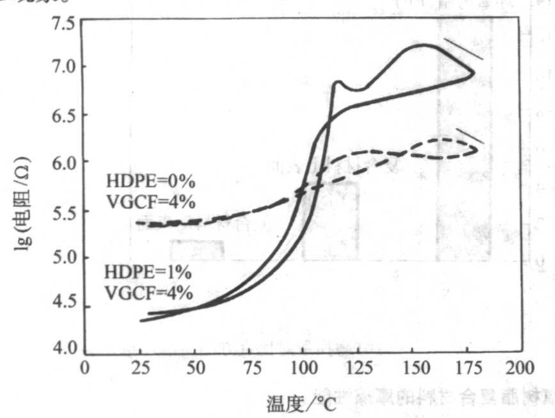


图 1.5-3　VGCF/PMMA/HDPE 三元复合材料的阻－温特性曲线

（190℃模压 15 min 制样后又在 220℃/30 min 热处理一次）

产生这种自组织行为的材料学原因在于 VGCF 的两个端点相对于它的纤维线段表面的几何结构异常。由于 CVD（化学气相沉积）方法气相生长的特殊环境，在每根 VGCF 的两个端头上都裸露着大量的碳晶粒，其表面物理、化学结构与约 10 nm 尺度的表面粗糙度类似于炭黑粒子团簇；而在整根 VGCF 纤维线段的表面，则几何相对光滑，其微结构明显不同与孤立的炭黑团簇。因此，就像炭黑团簇总是选择性地富集在 HDPE/PMMA 复相高分子－高分子体系中的 HDPE 相一样，HDPE/PMMA 复相基体中的 HDPE 相也将优先吸附在 VGCF 的纤维端头。这样，非极性的 HDPE 对 VGCF 端点的选择性吸附、加上极性的 PMMA 对 VGCF 纤维线段表面的选择性吸附、再加上 HDPE 与 PMMA 热力学上的分相运动，共同推动 VGCF 在特定的高分子基体熔态条件下形成最小渗流阈值的导电微结构。

（2）定向碳纳米管阵列树脂基复合材料研究

采用 CVD 法制备定向排列的碳纳米管阵列可以获得很长的碳纳米管。碳纳米管的长度可以由生长时间来控制，最大可以达到几个毫米，这样，碳纳米管阵列客观上就形成了一个天然的预制体。图 1.5-4 为定向排列碳纳米管毡体的 SEM 图像。图 1.5-4a 可以看出制备的碳纳米管簇具有很高的定向性，弯曲很少。图 1.5-4b 为样品的高倍图像，显示碳纳米管的管径分布为 50～70 nm，且表面洁净，很少看到催化剂等杂质颗粒的存在。图 1.5-4c 为样品的宏观图像。图 1.5-4d 为定向碳纳米管毡体的上表面，可以看到碳纳米管的尖端，且管与管之间存在着空隙和开口的结构，可以为液态树脂的渗入提供了通道。所以，定向生长碳纳米管阵列树脂基复合材料的制备，实际上就是将液态树脂渗入定向排列的碳纳米管阵列，然后固化成形，从而获得碳纳米管在基体中定向排列的纳米复合材料。

图 1.5-5 为制备的复合材料的内部和上表面的 SEM 图像。图 1.5-5a 和图 1.5-5b 为断面结构。可以看出，在定向碳纳米管的毡体中浸渗树脂并没有破坏碳纳米管阵列的定向性，定向排列的碳纳米管清晰可见。图 1.5-5c 和图 1.5-5d 为复合材料的上表面。

图 1.5-6a 为定向生长的碳纳米管阵列/环氧树脂复合材料摩擦系数－时间曲线，对磨块为 45 钢，转速为 200 r/min，载荷为 50 N。从图中可见，纯环氧树脂的摩擦系数较大（大于 0.45）。当表面摩擦产生的最大剪切应力超过环氧树脂的聚合强度时，将在表面最大应力处形成裂纹，并随着应力交

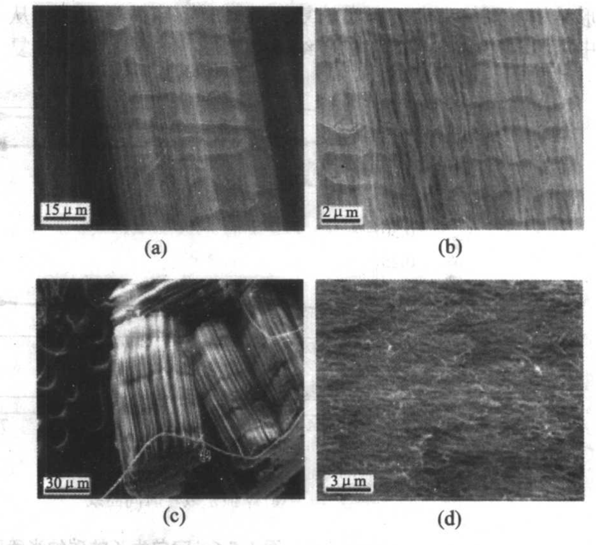


图 1.5-4　定向碳纳米管毡体的 SEM 图像

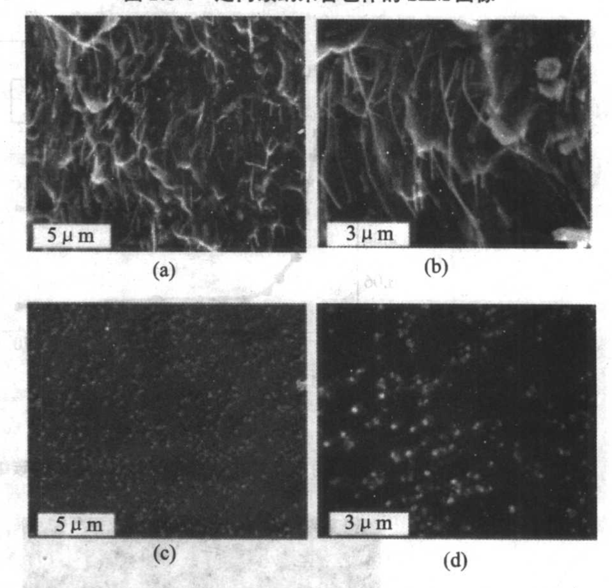


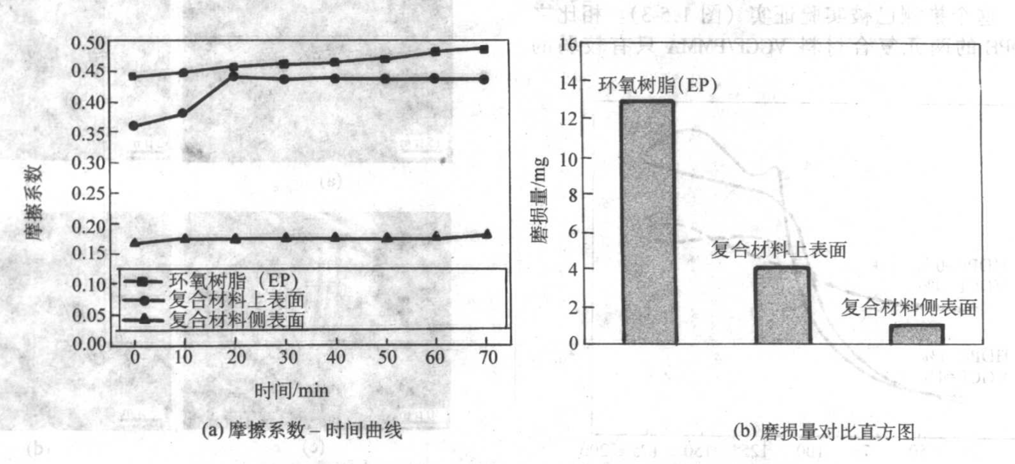
图 1.5-5　复合材料的内部与上表面的 SEM 图像

替不断形成块状磨损粒子脱落。当块状粒子在滑动面上形成犁削作用时，会造成摩擦系数的增大，整体的摩擦系数较高。复合材料的上表面的摩擦系数略低于纯环氧树脂，但仍然较大（约 0.42）。复合材料的侧表面的摩擦系数比纯环氧树脂有明显的降低（约 0.17）。图 1.5-6b 为复合材料的磨损量对比直方图，其中摩擦时间均为 70 min。从图中可知，碳纳米管的加入明显降低了复合材料的磨损率，且复合材料侧表面的磨损率要低于上表面。

图 1.5-7 为经过压实（更加填充相体积分数）的定向生长的碳纳米管阵列/环氧树脂复合材料摩擦系数－时间曲线，实验条件同前。经过压实的复合材料上表面和侧表面的摩擦系数均出现了显著的降低，分别降为 0.05 和 0.09。图 1.5-7b 为经过压实的复合材料的磨损量对比直方图。经过压实处理的复合材料上表面和侧表面的磨损率均出现了上升，且侧表面的磨损量高于上表面。

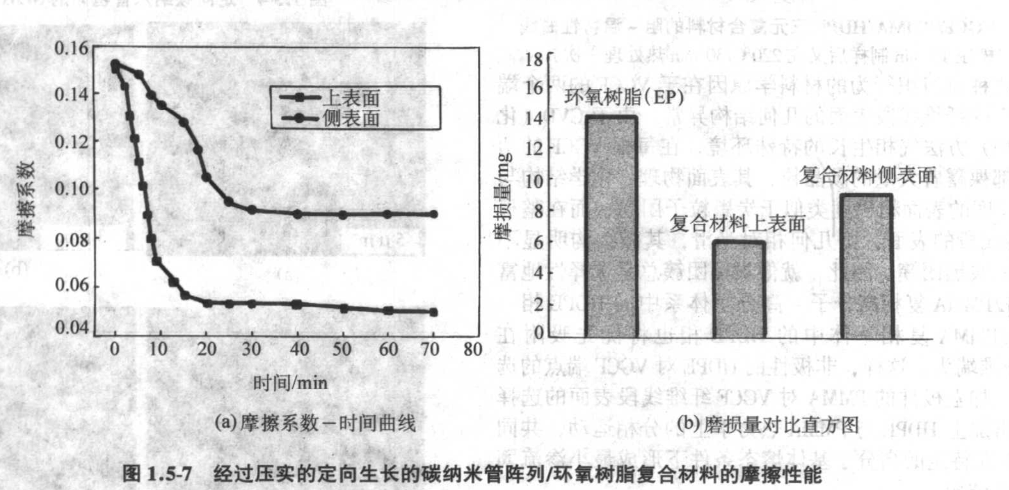
为了进一步分析上述实验中摩擦磨损的机制，图 1.5-8 对复合材料摩擦后的表面进行了 SEM 分析。其中图 a 为未压实样品的上表面。从图中可以看到表面有很多孔，这说明在摩擦过程中，很多碳纳米管被拔出，因而复合材料的摩擦系数同纯环氧树脂非常接近。图 b 为未压实复合材料摩擦后的侧表面，在图中可以观察到摩擦后的表面上形成了很多圆

粒形结构。图 c 为经过压实的复合材料摩擦后的上表面。从图中可以观察到很多露出的碳纳米管。图 d 为经过压实的复合材料的摩擦后的侧表面。从图中可以观察到表面的磨损比较严重。



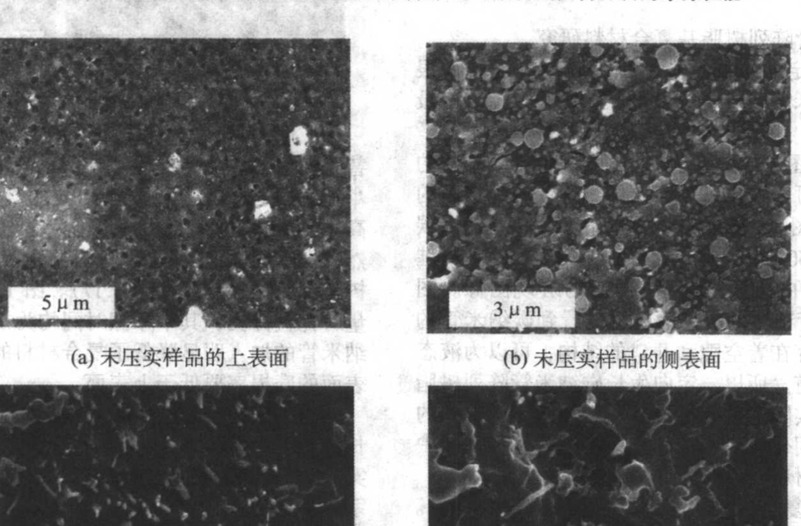
(a) 摩擦系数－时间曲线　　(b) 磨损量对比直方图

图 1.5-6　定向生长的碳纳米管阵列/环氧树脂复合材料的摩擦性能



(a) 摩擦系数－时间曲线　　(b) 磨损量对比直方图

图 1.5-7　经过压实的定向生长的碳纳米管阵列/环氧树脂复合材料的摩擦性能



(a) 未压实样品的上表面　　(b) 未压实样品的侧表面

(c) 压实样品的上表面　　(d) 压实样品的侧表面

图 1.5-8　摩擦后复合材料表面的 SEM 表征

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

上述研究表明，定向生长的碳纳米管阵列/环氧树脂复合材料具有优异的摩擦性能。碳纳米管的体积含量为 7.1%（体积分数）时，复合材料的上表面具有极低的摩擦系数 0.05，是一种优异的固体润滑材料。进一步的研究结果显示，碳纳米管具有自润滑作用，且在摩擦表面上形成了连续的固体润滑膜是复合材料的摩擦系数较低的原因。

2 复合材料的结构-功能一体化技术

在复合材料工程化进展方面，特别是航空复合材料领域呈现出结构－功能一体化的强烈趋势，吸能结构就是一例。作为一种承载结构，复合材料吸能结构必须有足够的强度和刚度等基本力学性能；作为吸能功能结构，它又必须在某一特定条件下迅速失效损毁，从而大量吸收能量。在同一个结构上同时实现结构性能和功能性能的兼顾，是结构－功能一体化复合材料的特点。在这节里，主要讨论“吸能”结构－功能一体化复合材料技术里的两个问题，即：①管形结构作为吸能基础元件的问题，②正弦波梁作为航空结构件的制造和吸能问题。

（1）抗坠毁作为航空结构－功能一体化的重要技术

交通运输工具（公路、轨道、飞行）的运营成本与其自重成正比，采用轻质高强的复合材料可以降低运营成本是不争的事实，但随交通工具速度的提高，其撞击损毁的概率急剧增加，给乘员安全带来极大威胁。因此，一个新的研究方向—抗撞毁研究（crashworthiness study）应运而生，对象包括火车、汽车和飞机等。目前，先进国家的所有轨道交通列车、轿车和民用飞机等都采用抗撞毁设计和抗撞毁结构。

复合材料不能像金属材料那样通过大变形吸收撞击能量，因而其结构性能与其功能性质（吸能）互为矛盾。这里，轻质高强是其结构属性，而抗冲击损毁是它的功能属性，所以抗撞毁复合材料属典型的结构－功能一体化的材料制造技术。抗坠毁复合材料结构的功能性质指标是比能耗，即结构的最大撞毁破坏能量除以结构的重量。比能耗越大则结构抗撞毁效果越好。抗撞毁比能耗主要取决于抗撞毁结构的单元设计和选材，局部取决于树脂基体。一般要求树脂具有很好的韧性，即高 CAI 值（冲击后压缩强度）和高 G_{IC}、G_{IIC}值（层间断裂韧性），而增强材料也应具有一定的韧性。

抗撞毁问题在直升机上显得格外重要。越南战争期间，美国军方首先注意到直升机相对固定翼飞机驾驶员死亡概率较高的现象，开展了直升机耐坠毁生存设计研究。其研究内容相当详细，从抗坠毁元件到组件直至全机的抗坠毁试验，研究成果也被应用于 AH－64、RAH－66 等直升机上。据有关资料报道，目前国际上的主战直升机除 K－50 型机外均使用了抗坠毁结构及抗坠毁复合材料，如 PAH－2、AH－64、RAH－66、NH－90 等。我国在国防预研计划、国家高技术研究发展计划和国家重大基础研究计划等的支持下，也开展了相应的研究工作，其发展目标是形成系列化、拥有自主知识产权的专利技术，发展相应的材料与制造技术，最终还能够推向像轨道交通、轿车等地面交通工具的应用。

直升机复合材料抗撞毁构件（图 1.5-9）可以分解成几个结构层次，其终态结构是吸能地板结构，它由各种梁结构组装而成；梁结构又可以分解成面板（梁缘）和腹板，典型的先进腹板结构是正弦波形结构；正弦波形结构还可以进一步等效成薄壁管形结构（圆管），它是研究复合材料结构吸能性质的基础结构。

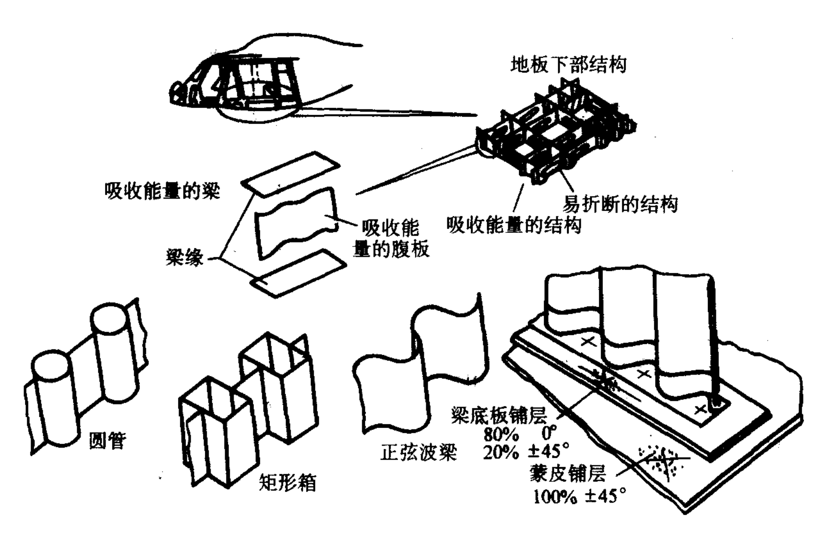


图 1.5-9 直升机“抗坠毁吸能地板结构”示意

（2）复合材料管形元件作为吸能基础元件

在高 CAI 性质与抗撞毁性质之间并不一定存在直接的联系，事实上，它们互为对立统一。高韧性和高冲击后压缩强度表现为经得起冲击，而抗撞毁性质则表现为在给定屈服应力下的塑性失效分层，及其后续的局部解理、粉碎粉化、直至大范围的崩溃损毁吸能。这个过程的结构层次非常丰富，包括基础组分（基体高分子、纤维材料等）的物性、相界面、异质复合界面、层间结构、纤维单元的织构、以及这些结构在空间和时间上的协同效应等。由于全损毁能量消耗的过程远远超出线性范围，国际上目前的研究还是经验性的。

研究复合材料吸能性质的基础结构单元是薄壁管形元件，影响管形元件吸能性能的几何参数包括直径、壁厚等。分别举 2 维 3 向编织预制体＋液态成形（必要时再额外缝纫）和单向纤维预浸料＋热压罐成形的复合材料薄壁管形元件为例，选用元件的壁厚 1.5 mm，外径 60 mm，管长100 mm，末端倒角 45°。例中分别取 3 种树脂材料：中韧性环氧树脂 5224、高韧性环氧树脂 5288 和液态成形环氧树脂 5268。鉴于树脂与成形技术之间的匹配性质，成形技术路线见表 1.5-1。这个比较性质的研究能够给出不同材料（液态成形树脂与预浸料树脂）、不同织物单元结构（2 维 3 向编织结构和单向纤维铺层结构）、不同成形方法（RTM 与热压罐）等对结构吸能性质的影响。

表 1.5-1　试验材料与工艺方法的匹配

预浸料 + 热压罐成形	中韧性环氧树脂 5224
	高韧性环氧树脂 5288
编织预成形体 + RTM 液态成形	液态成形环氧树脂 5268

典型 2 轴 3 向编织单元结构见图 1.5-10。对于这种单元结构，当编织方向纤维使用 6 K 纤维而轴向纤维含纱量为 1 K、3 K、6 K、9 K、12 K、15 K、18 K 时，轴向纤维为 12 K 的元件的吸能性能最好。轴向纤维由 1 K 增加到 12 K 时，比吸能率上升；轴向纤维由 12 K 增加到18 K时，比吸能率下降。

除轴向纤维外，当 2 轴 3 向编织单元结构的编织角在 20°～50°之间变化时，随角度增加，比吸能率下降。在 20°角度时，比吸能率最高，说明所有纤维应当以小角度指向承载方向。

分别以 12 K 碳纤维编织成 ± 45°夹角并轴向增强的薄壁管形预制件，用低黏度的 RTM 专用树脂 5268 制造出实验管件，然后做准静态压溃试验（0.1 mm/s），得到的典型力－位移曲线如图 1.5-11，表现为起始刚性的响应和其后稳态的应力递减吸能行为。图中，下排的两组曲线分别来自编织 + 缝纫的管件，缝纫采用了 Kevlar 纤维缝制。由吸能曲线可知，增加了缝纫并没有额外增加管件的性能效果，反倒有所下降。

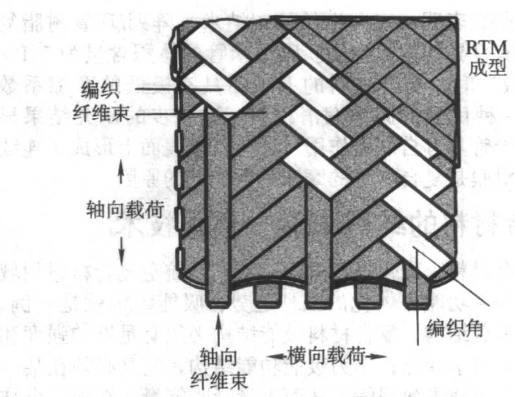


图 1.5-10　典型 2 轴 3 向编织材料的微结构单元示意

又以［+45/－（45/0/0/90/0］s 的铺层形式，以韧性性质不同的环氧树脂 5224 和 5288 碳纤维预浸料和热压罐成形工艺制造实验管件并做准静态压溃试验，得到的典型力－位移曲线如图 1.5-12。比较发现，高韧性的 5288 复合材料的压溃吸能性质要优于中等韧性的 5224 材料，包括压溃应力峰值（σ_{max}）、压溃应力平均值（σ_{mean}）和比吸能率（SPEA）3 项指标。一般讲，对于碳纤维/环氧基础元件，0～90°铺层结构的吸能效果要好于 ± 45°铺层的吸能效果。对于 0/ ± θ 铺层结构的复合材料，θ 在 15°～45°之间时，比吸能率将随着 θ 角增大而迅速下降；当 θ 在 45°～90°之间变化时，比吸能率下降缓慢，或基本保持不变。

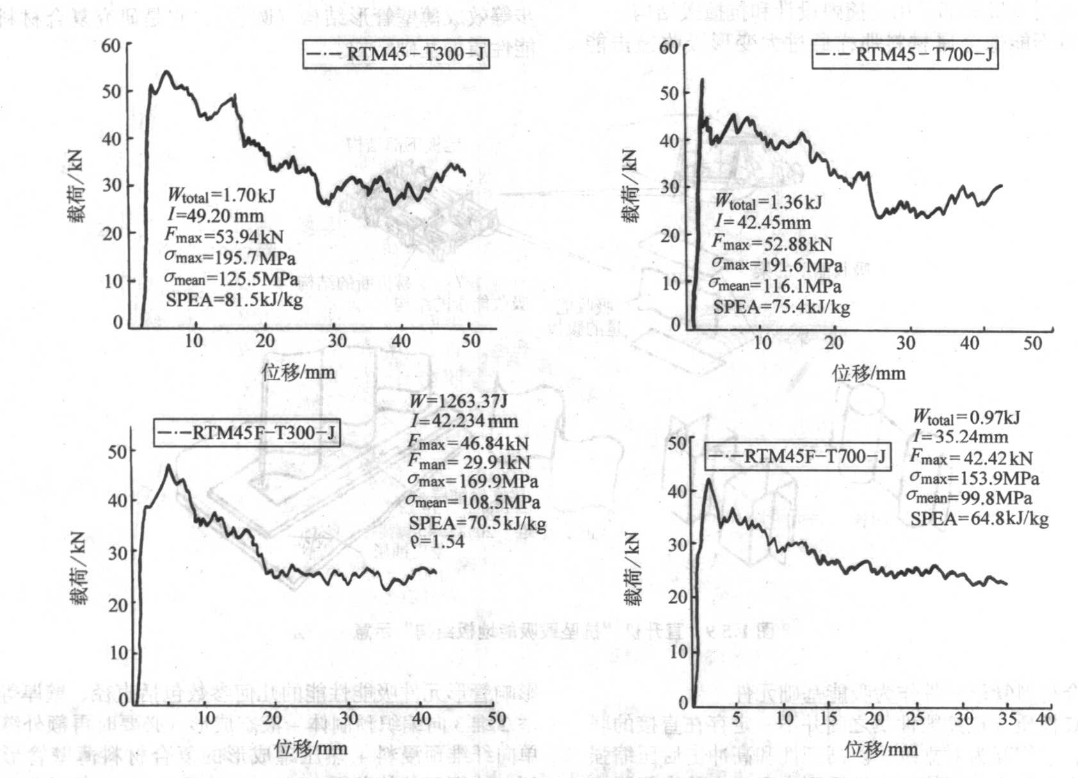


图 1.5-11　编织复合材料管件的典型静态压溃力－位移曲线及其比较（T300 和 T700 分别为不同基础纤维）

由管形件的破坏形式发现，高性能复合材料管形元件的主失效模式为开花（splaying）和破碎（fragmentation）两种，其微观失效机制为纤维断裂（fiber breakage）和分层（delamination）两种，其中，典型的破碎失效见图 1.5-13a，而典型的开花失效见图 1.5-13b。许多情况下还会出现混合失效的模式。对于本征韧性（用 CAI 值表征）相差甚远的 5224 和 5288，其静态压溃性能并没有表现出太大的区别，尤其是当它们都用 T700 增强时，这时，它们的主失效模式均为“开花”，可见“开花”模式是脆性纤维复合材料的静压溃主失效模式，但其中也存在“破碎”现象。但如果用 T300 增强，则 5288 的静压溃性质明显优于 5224，这时，主失效模式转变为“破碎”，在试样周围，分布着大量的复合材料碎片，说明对 T300 的复合材料，同时存在纤维断裂、分层、树脂脆性破坏、剪切等等微观失效机制。

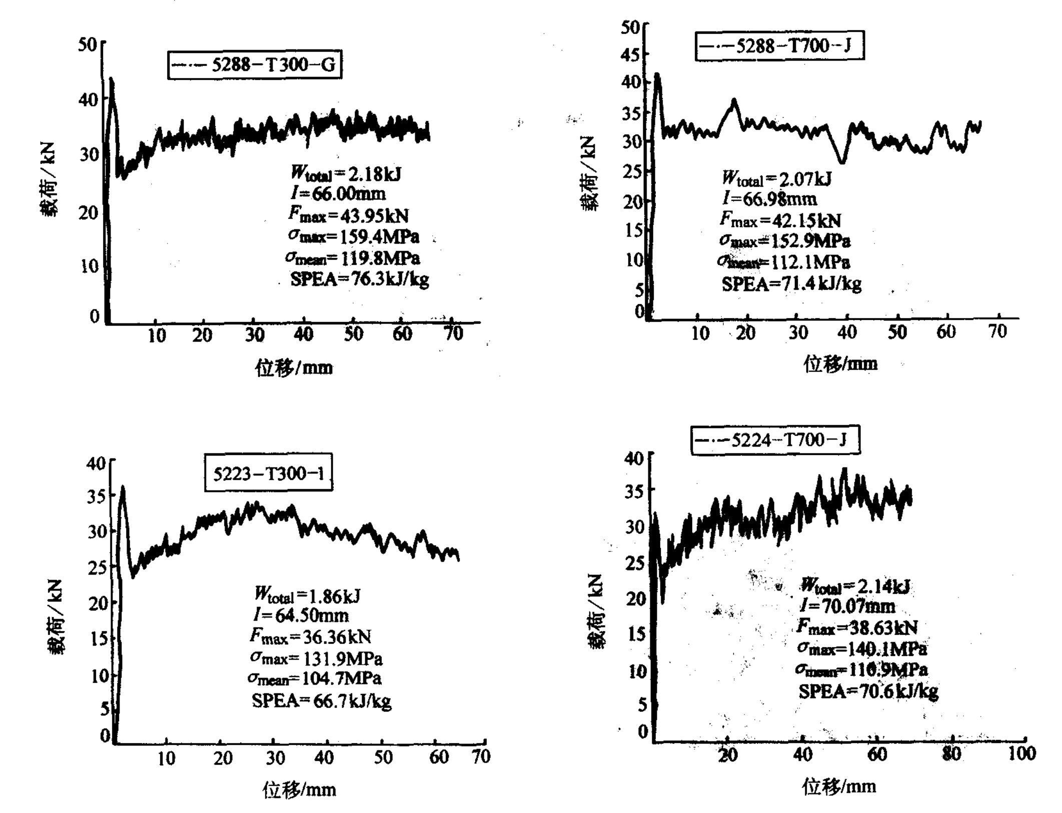


图 1.5-12　预浸料复合材料管件的典型静态压溃力－位移曲线及其比较（T300 和 T700 分别为不同的碳纤维）

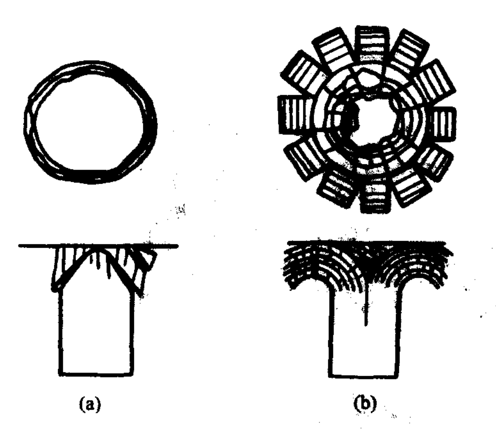


图 1.5-13　破碎（fragmentation）与开花（splaying）失效模式的外形比较

出人意料的是用非增韧的 5268 树脂，配合编织预制体＋RTM 液态成形技术制备的管形件表现出非常优越的抗压溃性能，其撞毁应力（峰值和平均值）以及比冲击能耗均高于预浸料技术的 5224 和 5288，显示了液态成形的编织复合材料突出的抗撞毁性质，其压溃外形也不同于预浸料复合材料。5268/T300 表现为以“开花”为主的混合失效模式，而 5268/T700 则为以“破碎”为主的混合失效模式，这也恰恰与预浸料的 5224 和 5288 相反。

可以认为，提高薄壁管形件的轴向和薄壁层间的性能是提高基础元件抗压溃性能的主要措施。①为了提高管形件的轴向性能，最简单的手段是增加编织结构复合材料的轴向纤维纱数，或者调整预浸料复合材料铺层的角度，使其尽可能地平行于轴向；②而提高管形件薄壁层间性能的最有效手段是提高层间韧性，这一点反映在 CAI 值上就是 CAI 值较高，抗压溃性能越好。

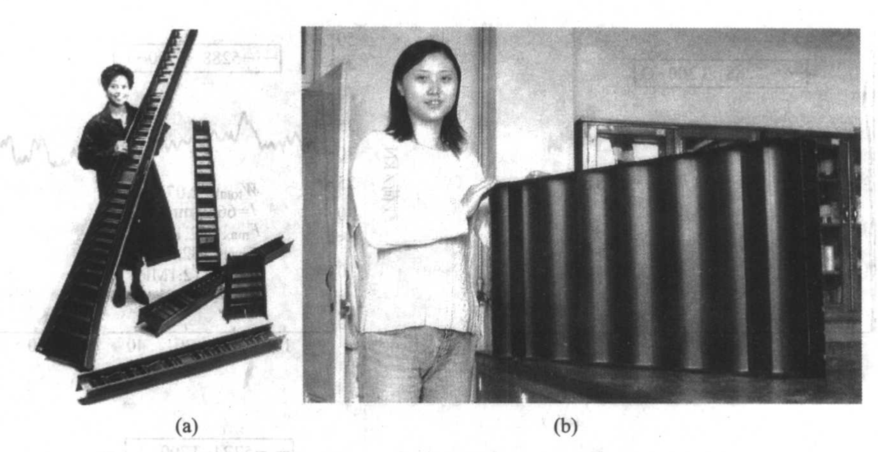
(3) 复合材料正弦波梁作为吸能结构

正弦波梁是机翼结构中重要的梁结构单元，它是一种重量最小而面抗屈曲的结构，这种结构已成为现代战斗机机翼结构的一种标准结构形式。但是，这种结构在制造上有一定困难，常规的技术是把平面的底板与正弦波腹板通过胶接相连。F-22 飞机首次用 RTM 法制造正弦波梁，它使得制造费用减少 20%（与铺层相比省了 25 万美元），减少了 50% 加强件及紧固件。类似地，洛克希德采用 RTM 法制造 F-22 垂尾，省了 200 个工时，精度达到 ±0.13 cm 的要求。

参照在 F-22 飞机上使用织物复合材料整体 RTM 成形制造正弦波机翼承力梁的经验，北京航空材料研究院用织物复合材料制造的结构－功能一体化的吸能结构正弦波梁见图 1.5-14。为了研究和比较不同材料和不同的工艺制造方法，选择的材料包括高韧性的环氧树脂复合材料 5288（单向碳纤维）和环氧液态成形专用树脂 5268（碳纤维织物）。两种材料对应的工艺分别是热压罐成形和 RTM 成形。研制结果表明，这两种材料体系及其对应的制造技术均可以制造出满足设计要求的结构，但两者的关键技术以及技术难度并不相同。单向碳纤维预浸料（5288）的工艺困难在于半模内的铺放，特别是直角翻边技术；而干态碳纤维织物 RTM 成形（5268）的困难在于预制件技术，包括预定形剂材料及其施工方法等。就织物结构 RTM 液态成形制造技术而言，其关键技术也包括平面织物的 90°曲面翻边，但这种翻边相对与预浸料而言难度要小，却要求能够定形。图 1.5-15 为北京航空材料研究院的正弦波梁翻边结构的局部放大，可见翻边质量良好。

从管形元件转入真实的结构，主要困难是由承载结构功能转入失效损毁吸能的功能转换机制及其控制，因为从管形元件的端边倒角的失效引发机制与正弦波梁的稳定结构的失效引发之间缺少必然的联系。对于带端边倒角的管形件，一

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET



(a) (b)

图 1.5-14 用于装备 F-22 飞机的织物复合材料 RTM 成形正弦波机翼承力梁（a）及北京航空材料研究院的织物复合材料吸能结构正弦波梁样件（b）

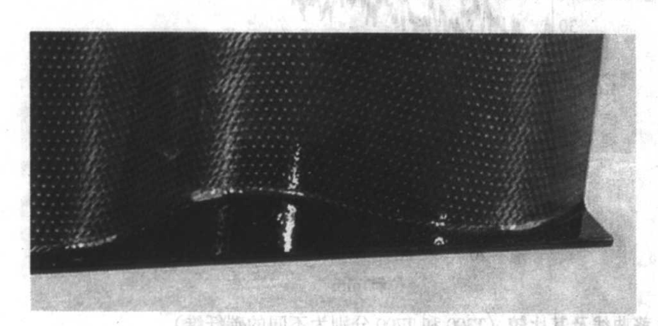
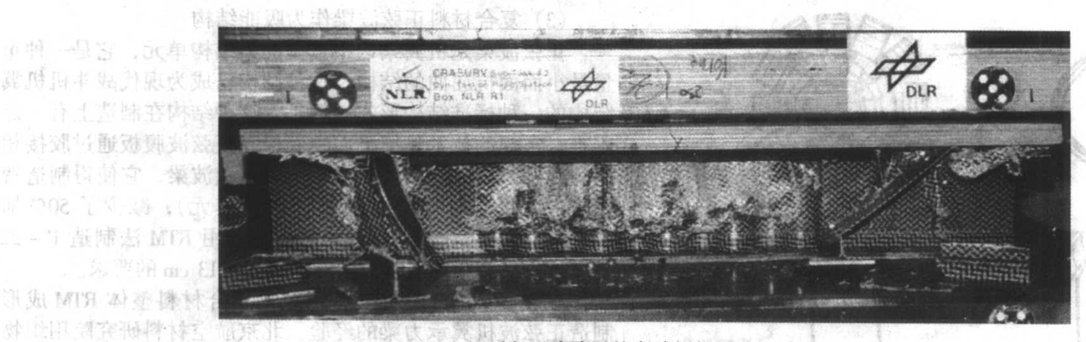
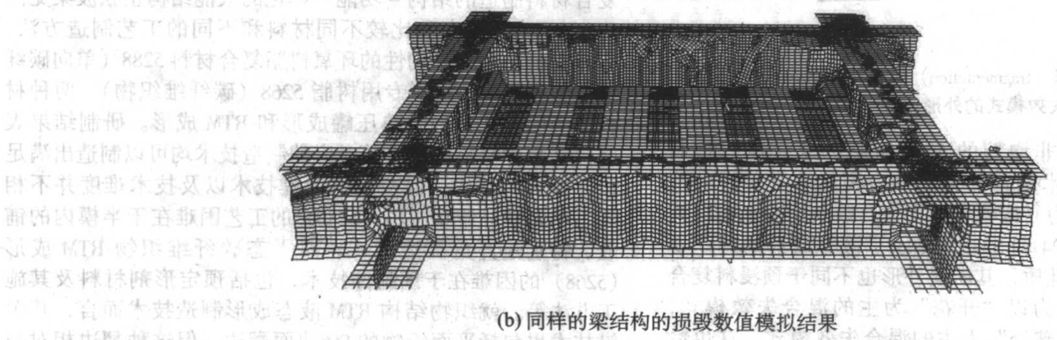


图 1.5-15 织物预制 RTM 液态成形的正弦波梁的翻边结构局部放大

般总能引发有效的损毁吸能，但对实际的正弦波梁结构，不论是实际的冲击试验，还是模拟的试验结果（图 1.5-16），均难以发现类似端边倒角管形件上所发生的有效损毁吸能的破坏模式。一般讲，在真实的正弦波梁结构上，主要发生结构塌陷和部分损毁现象。显然，为了在真实的梁结构上引发高效的吸能损毁，同时兼顾良好的结构性能，还有大量的研究工作可做，特别是通过计算材料科学的方法对各种复合材料的结构进行模拟试验正在先进国家流行，其中不乏许多创新。



(a) 正弦波梁的实验损毁照片



(b) 同样的梁结构的损毁数值模拟结果

图 1.5-16 欧盟"复合材料吸能结构"研究项目的试验结果

3 复合材料的模型化技术

由上一节关于用计算材料科学的方法进行复合材料抗坠毁结构的性能模拟，自然地引出先进复合材料的性能模拟或模型化问题。

目前，国际上结构复合材料力学和物理设计的工具已经基本形成，这主要包括以细观力学为代表的非均匀材料的力学，它尤其对刚度性质（模量），以及对基体－夹杂型的复合材料已积累了相当丰富的研究成果，可以有效计及夹杂的形状、尺度、分布、定向和强相互作用等，我国学者对该领域的最新发展也做出了重要贡献。另一方面的发展是以计算机为工具的数值模拟方法，借助于高性能的计算机或微机的并行计算方法，目前已经对百万量级数目晶粒的多晶体在真正的微结构、位错和滑移系等微结构的基础上实现了塑性、

强化以及失效行为数值实验。这些理论模型和模拟方法的研究成果，为定量研究具有多尺度、多层次复杂微结构的复合材料，从而实现理论预测和材料设计奠定了基础。

计算材料科学横跨在力学、材料学和计算科学之间，其内涵与方法远不是这一章所能描述的。下面仍以两个例子，稍微触及一下有关的工作和进展。

(1) 低维度复合材料的微结构模型与模量预测

作为先进复合材料发展走向的预测，以力学模拟等为基础的复合材料计算材料科学值得重点关注。借助计算材料科学，人们有望在进行材料实验学研究之先，用结构模拟和性能预测的方法探路，从而为按照指定的结构和性能设计和制备材料开辟道路。举普遍关注的黏土（clay）纳米树脂复合材料为例，聚合物中到底能够有效插入多少黏土？低弹性模量的黏土何以增刚柔性高分子聚合物？这些问题都可以通过结构模拟和力学模拟计算得知。

业已清楚，这种 0-3 型的黏土-高聚物复合材料可能具有 3 种微结构分散形式（图 1.5-17a、b、c），分别是黏土团聚态（a），聚合物大分子在黏土层间的插入态（b）和黏土剥离态（c），它们一般会同时存在。大分子要不就是插入了黏土片层，要不就是根本没有插入，不存在中间状态。如果插入，在黏土片-高聚物的界面上必然产生具有特定的厚度界面相结构，由于纳米分散态黏土庞大的比表面积及其相应的高分子界面相结构的庞大体积分数，导致插入态和剥离态黏土的体积分数受限，这就定义了纳米黏土的有效填充量上限。

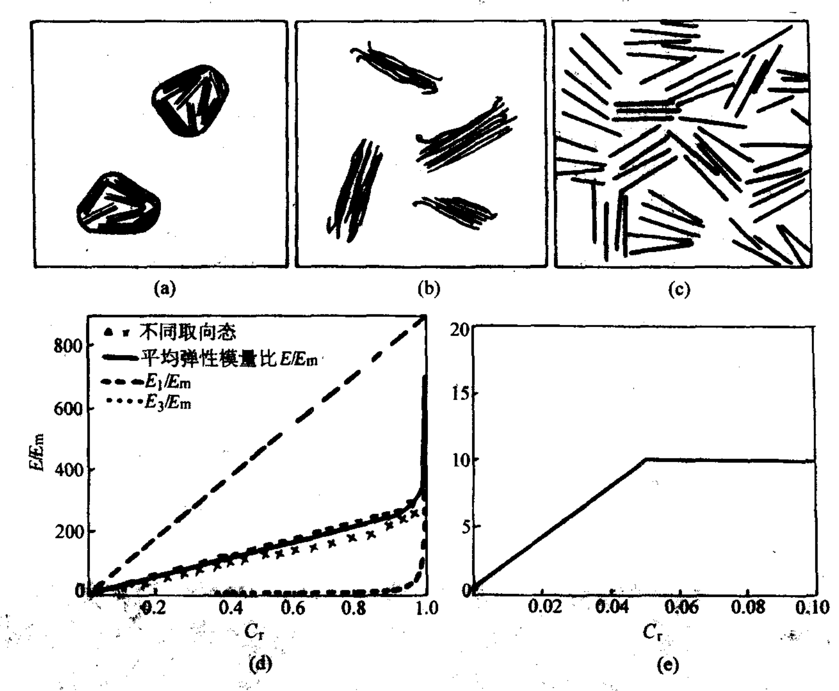


图 1.5-17　黏土的分散状态及黏土复合材料的模量比与体积分数（C_r）的关系

以薄片（flake）模拟黏土层片，对这种纳米复合材料进行结构力学模拟发现（图 1.5-17d、e），在考虑了有效插入量的情况下，复合材料的模量对应黏土的体积分数有一个上限（图 1.5-17e），而不考虑有效插入量因素时则没有上限（图 1.5-17d），后者显然不符合材料试验的结果。图 1.5-17d 的结果还告诉我们，黏土层片的取向态（E_1）及其横向方向（E_2）具有不同的模量-体积分数响应等。这样，就对这种黏土-聚合物复合材料的模量性质有了一个基本把握。显然，苛求这种纳米复合材料的高模量性能是不现实的，即便我们能够使黏土纳米粒子均匀分散甚至取向。

再比如碳纳米管（CNT）增强的树脂基复合材料的模量问题。CNT 材料具有一系列独特的性能，例如以普通的钢材料作为参比，CNT 材料的理论弹性模量是钢的 5 倍以上，拉伸强度是钢的 100 倍以上，而它的密度仅仅是钢的 1/6。尽管目前的 CNT 材料都还是有限长度的，但即便如此，它的临界长径比也高达 1 000 以上，其直径约为头发丝的万分之一，因此，人们对用 CNT 作为增强材料充满了期望。就 CNT 增强的树脂基复合材料而言，2000 年，国外文献上就报道过仅用 0.5%的 CNT 增强聚苯乙烯，就使复合材料的弹性模量提高了 40%，使拉伸强度提高了 25%等，但同时也有大量的研究报告说 CNT 增强只换来了少量的效果，远远低于人们的预期。我们自己用 CNT 增强环氧树脂，力学性能改善的效果也非常一般。产生这种现象的原因比较复杂，主要包括 CNT 本身的形态、CNT 材料的团聚和 CNT 与基体材料的界面作用等。为此，冯西桥等用数值微观力学的方法研究了这三个因素对 CNT 复合材料模量性质的影响。其中，关于 CNT 材料本身的形态照片见图 1.5-18。CNT 通常呈现卷曲态（图 1.5-18a），模型上可以定义在完全伸展成直线和完全卷曲成圆环两者之间的任何一个状态。冯西桥将 CNT 材料的这种状态模型化成一个弹簧，用 θ 表示弹簧的升角，$\theta=0$ 表示平面的圆环，$\theta=\pi/2$ 表示完全伸展成直线。取 E_3 表示弹簧轴向的复合材料弹性模量，C_r 表示 CNT 的体积分数，计算结果见图 1.5-18b。由图知，对于平面圆环状卷曲的 CNT 来说，它在高分子基体材料中的加入对复合材料的模量几无影响，Andrew 的实验研究恰恰证明了这一点！CNT 材料对基体的增刚作用只有在“弹簧”的大升角时才会出现。

对低维度复合材料的研究是当前复合材料研究的一个热点，其中包含着许多材料科学和工程学的新课题，目前结论性的研究成果还很少。但相信运用计算材料科学的方法支撑实验材料学研究的方法，会大大拓展研究的深度和广度，同时会大大提高研究的效率。在此就不再赘述。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

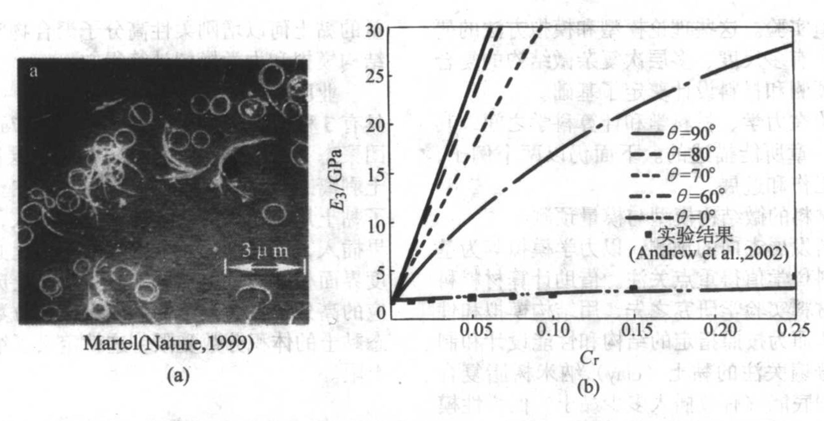


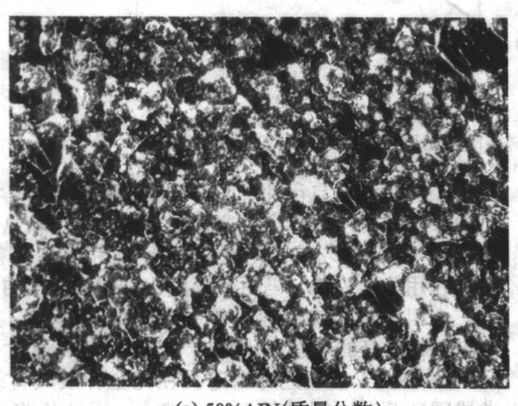
图 1.5-18 碳纳米管复合材料的模量与体积分数及碳纳米管取向的关系（计算与实验值比较）

（2）0－3型高分子基复合材料的导热功能原理

利用不同材料之间的特殊相互作用可能赋予复合材料崭新的性能与功能的组合，例如，通过特殊的连接度设计，或通过不同形式（如力、电、磁）的相间功能与信息传递，或通过相间耦合乘积作用等，都可能造成特定的功能变化。这种变化的多样性和复杂性是复合材料科学的重要研究内容，但其中的许多效应至今仍是科学之谜。

在复合结构上，精细结构铁性复合材料（如纳米铁性复合材料）纳米化后，由于纳米尺寸效应和界面效应，可望使材料产生新的、增强的复合效应，使其性能有更大的可调节性，但其机理不甚清楚。在使用性能上，结构－功能一体化的复合材料正利用其丰富的复合效应向高综合性能、强耦合、多功能集成的方向发展，但面临的一个共性问题是缺乏相应的基础科学研究。在制备技术上，如何根据指定的性能或功能，将两种或两种以上具有不同物理、化学性质的材料，以微观、细观或宏观等不同的结构尺度与层次组合形成的一个材料系统，仍是复合技术中的一个困难所在。下面，仅以0－3型复合的高分子基填充复合材料为例，说明一下这类复合材料的功能原理，即导热复合材料。

含有A、B双组分的两相系复合材料是一个典型的矛盾统一体，0－3结构的双组分、两相复合材料更是其中最大的一类。这类复合材料的性质即取决于A相和B相各自的特性，更取决于这两相、双组分之间的相互作用，而如何描述组分性质与复合材料性质之间的关系？特别是功能加和性质，从来就是复合材料科学研究的一个基本内容。就0－3结构的双组分、两相复合材料的导热性质来说，当导热功能粒子（0维）被填入进高分子材料基体（3维）中，例如将良导热的AlN粒子加入到高温树脂聚酰亚胺（Polyimide，PI）的基体里（图1.5-19），原本低导热的高分子材料的导热性质将被改善，热导率将提高。如果导热粒子类球状，在这种复合材料体系的热导率－导热粒子浓度曲线上会出现一条非线性、类似于渗流曲线的正加和关系，见图1.5-20。


(a) 50%AlN(质量分数)

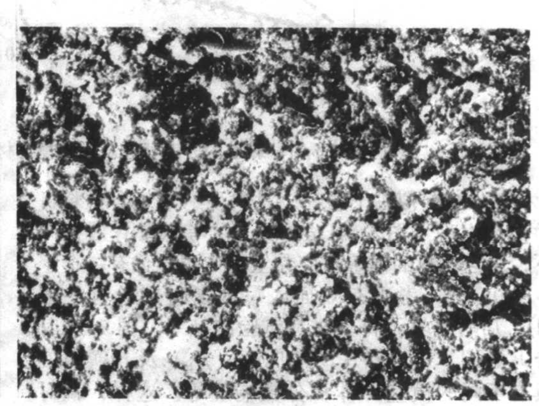

(b) 80%AlN(质量分数)

图 1.5-19 聚酰亚胺/氮化铝（PI/AlN）复合材料的微观结构扫描电镜照片（×1000）

关于这种正加和关系的功能模型，追溯历史，在Hamilton和Crosser曾导出的具普遍意义的理论模型的基础上，考虑了粒子形状的复合材料热导率组分加和关系方程具有如下形式：

$$\lambda_c = \lambda_1\left[\frac{\lambda_2+(n-1)\lambda_1+(n-1)V_2(\lambda_2-\lambda_1)}{\lambda_2+(n-1)\lambda_1-V_2(\lambda_2-\lambda_1)}\right] \tag{1.5-1}$$

如果粒子形状为球形，则$n=3$。这时Hamilton－Crosser方程还原为Maxwell方程（图1.5-20曲线1）。

一般情况下，高导热粒子的加入总能明显提高树脂基复合材料的热导率。然而许多复合材料导热性的研究表明，实际情况并不一定如此。有时加入小粒径高导热粒子后，复合材料热导率并没有像预期的那样提高；甚至起到相反的作用，降低了基体的热导率。加入高导热粒子似乎就好像加入了空隙、缺陷。产生这种现象的原因是基体与粒子间存在界面热阻。对于界面热阻对复合材料导热性能的影响，考虑球形粒子随机分布在连续基体中并且粒子间距足够远，其复合材料导热系数加和关系方程为：

$$\lambda_c = \lambda_1\frac{[\lambda_2(1+(n-1)\alpha)+(n-1)\lambda_1]+(n-1)V_2[\lambda_2(1-\alpha)-\lambda_1]}{[\lambda_2(1+(n-1)\alpha)+(n-1)\lambda_1]-V_2[\lambda_2(1-\alpha)-\lambda_1]} \tag{1.5-2}$$

式中，n为粒子形状参数；α为界面热阻参数。如果粒子形状为球形、不存在界面热阻，则$n=3$、$\alpha=0$，式（1.5-2）还原为Maxwell方程（图1.5-20曲线1）。

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

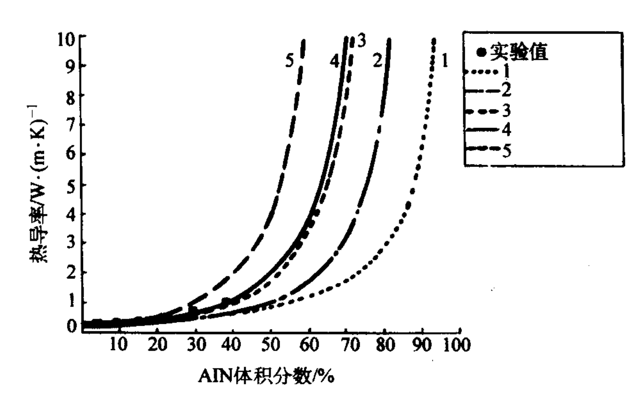


图 1.5-20 0-3型聚酰亚胺/氮化铝（PI/AlN）复合材料的热导率-粒子浓度曲线

图 1.5-20 给出聚酰亚胺/氮化铝（PI/AlN）复合材料热导率的理论模型及其它们与实验数据的对比。Maxwell 方程（曲线 1）显然不适用于 AlN 含量较高时，其预测过于乐观。事实上，粒子形状和界面热阻都对复合材料热导率有显著的影响，因此，单一考虑界面热阻的影响（见图 1.5-20 曲线 2），其预测结果比 Maxwell 方程（图 1.5-20 曲线 1）要精确，但依然乐观；而单一考虑粒子形状的影响（见图 1.5-20 曲线 5），其预测结果又过于悲观，两者均与实验数据有较大偏差。同时考虑粒子形状和界面热阻两者对高粒子含量复合材料热导率的影响，即 Bruggeman 改进方程（图 1.5-20 曲线 4），才最恰如其分地描述了实验的结果，因为影响复合材料热导率的其他两个因素-粒子形状和界面热阻对这类 PI/AlN 复合材料热导率的影响恰好比较接近，从而可能作用相互抵消。

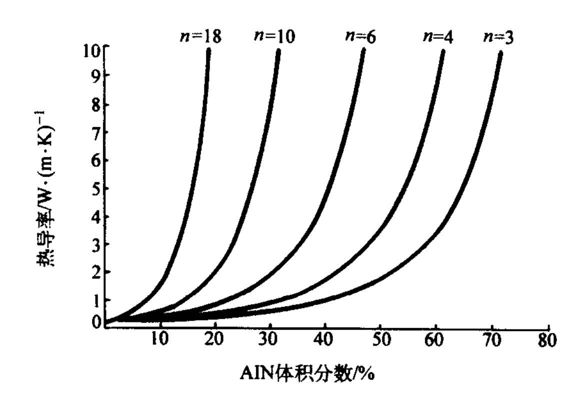


图 1.5-21 根据图 1.5-20 曲线 5 理论预测的粒子形状对复合材料热导率的影响

根据以上推导，我们还可以对 0-3 型导热复合材料的加和关系进行参数调试。由图 1.5-20 曲线 4，推导出粒子形状参数 n 对复合材料热导率影响（假设界面热阻为零），其理论预测见图 1.5-21。球形粒子（$n=3$）提高热导率的效果最差，随着粒子形状参数 n 的提高（粒子球形度下降），热导率的改善效果越好，粒子形状提高复合材料热导率的作用甚至可以超过粒子含量的作用。例如用球形粒子得到 10 倍于基体材料热导率的复合材料需要 53.6%（体积分数）的 AlN 粒子，但用 $n=6$ 的粒子得到同样效果的复合材料只需要 31.9%（体积分数）的 AlN，而 31.9%（体积分数）的球形 AlN 粒子自身仅提高热导率约 3 倍。由此可见，改变粒子的形状是提高复合材料热导率的有效手段。

图 1.5-22 是根据图 1.5-20 曲线 4 理论预测的界面热阻参数 α 对 PI/AlN 复合材料热导率的影响（假设粒子形状是球形粒子）。界面热阻对复合材料热导率的提高有很大的阻碍，如果添加粒子的 $\alpha=1$，不论粒子本身的热导率有多高，加入量多大，都无法有效提高复合材料的热导率。如果添加粒子的 $\alpha>1$，高导热粒子的加入反而会使复合材料的热导率下降。所以，减小和消除界面热阻是制备高导热复合材料的重要课题之一。根据图 1.5-20 曲线 4 理论预测的界面热阻影响高于实验值。

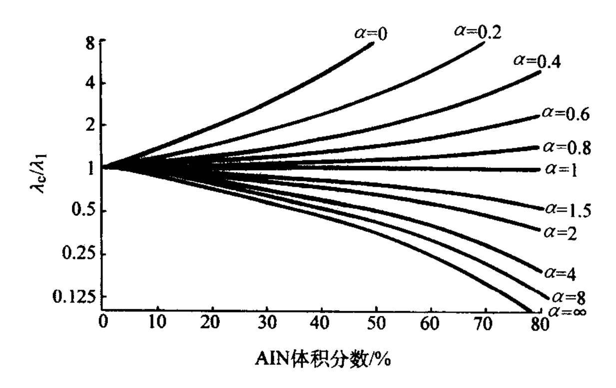


图 1.5-22 根据图 1.5-20 曲线 4 理论预测的界面热阻对复合材料热导率的影响

0-3 结构的双组分、两相复合材料的导热性质主要取决与导热功能粒子的体积分数、粒子的形状与大小、粒子与基体两者界面上的热阻。其热导率-导热粒子浓度曲线是典型的非线性、类渗流曲线的正加和关系。在理论模型的基础上，可以比较方便地在全粒子含量范围，同时考虑粒子形状和界面热阻的影响，还可以理论推测出实验上难以测量的材料参数，例如本实验的氮化铝粒子球形度 Ψ（0.70），聚酰亚胺-氮化铝界面的 Kapitza 半径 a_K（73 nm），界面热阻 R_{Bd}（0.332×10^{-6} m^2·K/W）等。

编写：益小苏（北京航空材料研究院）

第6章 复合材料在国民经济和国家安全中的地位

先进复合材料技术发祥于以航空、航天、空间和电子等为代表的现代高技术领域，是支撑这些领域不可缺少、不可替代的重要物质基础之一，是世界强国竞相发展的核心技术，也是我国的重点发展领域。尤为重要的是，先进复合材料特别具有军民两用性质，它是航空航天、舰船和地面兵器等领域的最重要、最基础的结构性材料。

航空航天复合材料从来就是带动交通运输行业结构材料科技进步的先锋，特别是我国正在大力发展的高速列车、轻轨列车、地铁、高速电梯、乃至各类汽车、船舶等，都大量使用到先进的结构复合材料、轻量化的复合材料和结构－功能一体化的复合材料及其制品等，因此，这个导论带有明显的航空航天复合材料的特色。先进复合材料其次的市场包括基础工程建设（桥梁、公路设施等）、海洋工程（海上采油平台、近海岸工程设施等）、能源（风力发电）、体育器材与设备、以及生物医用复合材料等。

有关复合材料在国民经济和国家安全中的应用将在以后各篇中予以介绍。

编写：益小苏（北京航空材料研究院）

参考文献

1 国家重大基础研究计划（国家973计划）项目任务书《先进聚合物基复合材料的多层次结构和性能研究》. 2003CB615604，2003

2 国家高技术研究计划（国家863计划）项目任务书《纺织复合材料结构－功能一体化技术研究》. 2003AA333080，2002

3 益小苏．叠层胶粘复合材料概论．长春：吉林科学技术出版社，1991

4 益小苏．先进复合材料技术的挑战与创新．航空制造技术，(2004) 7：24/30

5 益小苏等．一种提高层状复合材料韧性的方法（国防发明专利）．申请号01 1 00981.0

6 益小苏等．一种通用的"离位"成形的增韧相制备技术及其高韧性复合材料（国防发明专利）．申请号200310102017.0.2003

7 益小苏等．"离位"树脂膜渗透成形加工方法．国防发明专利．申请号03105536.2.2003

8 许亚洪 .RTM工艺用树脂及"离位"RTM技术研究．北京航空材料研究院博士学位论文，2003

9 安学峰．基于复相体系的层状化增韧复合材料研究．浙江大学博士学位论文，2004

10 益小苏．高分子材料的制备与加工．杭州：浙江大学出版社，1997

11 漆宗能，尚文宇．聚合物-层状硅酸盐纳米复合材料理论与实践．北京：化学工业出版社，2002

12 益小苏．复合导电高分子材料的功能原理．北京：国防工业出版社，2004

13 GuozhangWU，Sh.Asai and M.Sumita.A self－assembled Electric Conductive Network in Short Carbon Fiber filled Poly (methyl methacrylate) Composites with Selective Adsorption of Polyethylene.Macromolecules 1999，32：3534/3536

14 李聃．基于定向生长得碳纳米管复合材料的研究．清华大学博士学位论文，2003

15 李聃，益小苏，梁吉，许亚洪．高体积分数碳纳米管阵列－树脂基复合材料及其制备方法（国家发明专利）．申请号200410038079.3，2004

16 益小苏．复合材料结构－功能一体化技术与吸能结构研究．材料工程，2004

17 FENG Xiqiao.Effective elastic moduli of polymer－layered silicate nanocomposites.Chinese Science Bulletin Vol.46 No.13 July (2001)：1130/1133

18 冯西桥．国家973项目《先进聚合物基复合材料的多层次结构和性能研究》的第一次汇报．2004年4月，北京

19 王家俊．聚酰亚胺/氮化铝复合材料的制备与性能研究．浙江大学博士学位论文，2001

第2篇

复合材料用增强体材料

主 编 冯春祥 楚增勇

主 审 吴人洁

编 写 冯春祥 楚增勇

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

复合材料主要由基体材料和增强体（纤维、颗粒和晶须等）这两大部分组成，增强体（reinforcement）是复合材料的关键组分，它起着提高强度、改善性能的作用。根据美国空军材料试验所（AFML）和航空航天局（NASA）的规定，增强体的比强度（拉伸强度/密度）、比模量（弹性模量/密度）分别在 6.5×10^6 cm、6.5×10^8 cm 以上的纤维称为高性能纤维，用这些纤维增强的材料称为先进复合材料。

复合材料用增强体的品种很多，其中既包括已广泛应用的玻璃纤维、各种植物纤维，也包括各种新型的高性能纤维状增强体品种如：有机纤维中的对位芳酰胺（芳纶）、聚芳酯、聚苯并噁唑（PBO）和超高分子量聚乙烯（UHMWPE）等纤维；以及无机纤维中的碳纤维、氧化铝纤维、碳化硅纤维及特种玻璃纤维（S-glass）等纤维品种。20 世纪 90 年代后，为满足先进复合材料高性能（高强度、高弹性模量）化、多功能化、小型化、轻量化、智能化及低成本化的发展需要，各种新技术和新设备已被开发，从而大大推动了高性能纤维的发展。进入 21 世纪以来，世界高性能纤维的发展，已步入良性循环的状态，并形成科研、生产和市场一体化的格局，同时开发了一批新一代高性能纤维如纳米碳纤维、耐高温（适用于 1 300℃以上）硅系列纤维等。

国际上，高性能纤维是一类重要的战略物资，美国是高性能纤维的开发先锋，民用上大多数民用高性能纤维品种的开发和使用也均源发于美国，美国也是国际上先进复合材料研究、开发、应用的大国，成为先进复合材料市场的主要开拓者。一些发达国家为确保其经济和现代国防的整体领先实力，也十分重视高性能纤维的发展，中国也将高性能纤维的研究和开发列入了各种攻关或产业化国家级的研发计划项目，以保证中国拥有这个战略资源的自主保障能力，目的在于发展中国的高性能纤维，满足先进复合材料发展需要，适应和赶上世界高新技术的竞争潮流。

本篇扼要介绍复合材料用高性能纤维的几种主要品种及其特点、适用范围和应用技术，同时也展示中国高性能纤维近 20 年来的主要科研成果。

第 1 章　玻璃纤维

玻璃纤维以石英砂、石灰石、白云石、石蜡等组分并配以纯碱、硼酸等，有时为简化工艺和获得预期的性能还适当掺入 TiO_2、ZrO_2、Al_2O_3 等氧化物来制备各种玻璃后，经熔融窑熔化拉丝而成。玻璃组成以及拉丝工艺对纤维的性能有较大的影响。玻璃纤维主要特点是不燃、不腐烂、耐热、拉伸强度高，断裂伸长率较小，绝热性与化学稳定性好，具有良好的电绝缘性及低的热膨胀系数。它是最早用于制备聚合物基复合材料俗称玻璃钢的低成本增强纤维。玻璃纤维的直径一般为 5 ~ 20 μm，纤维直径越细，性能越好。已有的商业玻璃纤维类型及代号：E－玻璃纤维，它具有良好的电绝缘性；C－玻璃纤维，耐化学侵蚀；A－玻璃纤维，含有高碱金属氧化物；D－玻璃纤维，高介电性能；S－玻璃纤维，具有高拉伸强度；M－玻璃纤维，具有高弹性模量；AR－玻璃纤维，耐碱性好，是水泥基复合材料的良好增强纤维。作为增强体，玻璃纤维可以加工成纱、布、带、毡以及三维织物等形状。

表 2.1-1 为国外商业玻璃纤维增强体字母牌号及成分，表 2.1-2 为玻璃纤维增强体的性能。中国玻璃纤维的品种牌号与性能见表 2.1-3，其中高强玻璃纤维又有几种牌号，其性能及热处理温度对纤维拉伸强度的影响如表 2.1-4 和表 2.1-5 所示。

表 2.1-1　国外商业玻璃纤维的字母牌号和成分

牌　号	成分（质量分数）/%						
	SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	CaO	Na_2O	MgO	其他
A（高碱）	72	0.6 ~ 1.5	—	10	14.2	2.5	0.7% SO_3
C（化学耐久性）	65	4	6	14	8	3	
D（低介电常数）	74	0.3	22	0.5	1.0	—	0.5% LiO_2
E（低电导性）	52 ~ 56	12 ~ 16	5 ~ 13	16 ~ 25	0 ~ 2	0.6	0% ~ 1.5% TiO_2
E－CR	58 ~ 63	10 ~ 13	1.0 ~ 2.5	21 ~ 23	0 ~ 1.2	—	1% ~ 2.5% TiO_2，0% ~ 3.5% ZnO
M（高模量）	53.7	—	—	12.9	—	9.0	2.0% ZrO_2，8% BeO_2，8% TiO_2，3% CeO_2
S（高强度）	65	25	—	—	—	10	—
Z 或 AR（高锆或抗碱玻璃）	71	—	—	—	11	—	16% ZrO_2，2% TiO_2

表 2.1-2　商业玻璃纤维增强体的性能

牌号	直径 /μm	密度 /$g\cdot cm^{-3}$	线胀系数 /$10^{-6}K^{-1}$	弹性模量 /GPa	拉伸强度 /GPa	伸长率 /%	泊松比	软化温度 /℃
E	12	约 2.54	约 5.0	72.4 ~ 76	3.6	约 2.0	0.21	845
AR	12	2.68	7.5	70 ~ 80	3.6	约 2.0	0.22	—
M	12	2.89	5.7	110	3.5	—	—	—
S	12	约 2.48	2.9 ~ 5.0	约 86	4.6	—	—	968

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

表 2.1-3 中国玻璃纤维的品种及性能

性能	无碱	中碱 5#	中碱 5-2#	高碱	高强 2#	高模 M_2	耐碱 R_{13}
单丝拉伸强度/GPa	3.12	2.68	—	—	4.10	—	—
弹性模量/GPa	73	—	—	—	85	95	—
密度/$g\cdot cm^{-3}$	2.57	2.53	2.54	2.51	2.54	2.77	2.73
介电常数（在 10^6 Hz 时）	6.6	—	—	—	—	—	—
损失角正切（在 10^6 Hz 时）	1.1×10^{-3}	—	—	—	—	—	—
体积电阻率/$\Omega\cdot cm$	1.2×10^{15}	—	—	—	—	—	—
表面电阻率/$\Omega\cdot cm$	2.2×10^{14}	—	—	—	—	—	—

表 2.1-4 中国高强度玻璃纤维的品种及性能

牌号	密度 /$g\cdot cm^{-3}$	单丝抗拉强度 /GPa	比强度 /10^7 cm	弹性模量 /GPa	比模量 /10^8 cm
S_1 玻璃纤维	2.55	2.8~3.10	1.10~1.20	80~83	3.14~3.25
S_2 玻璃纤维	2.54	3.00~4.10	1.18~1.61	85~87	3.35~3.43
S_3 玻璃纤维	2.64	3.72	1.41	89	3.38
无碱玻璃纤维	2.54	2.0	0.79	73	2.83

表 2.1-5 热处理温度对高强度玻璃纤维强度的影响

牌号	单丝拉伸强度/GPa					
	室温	300℃	400℃	500℃	600℃	700℃
S_1 玻璃纤维	3.39	2.31	1.90	1.40	1.70	—
S_2 玻璃纤维	3.40	3.35	—	2.30	2.20	1.50
S_3 玻璃纤维	3.75	3.08	3.10	3.32	2.26	1.70

1 E-玻璃纤维

E-玻璃纤维也称无碱玻璃纤维，是最先用于电子绝缘带的纤维品种，也是最普通的聚合物基复合材料的增强玻璃纤维。它是一种 Ca-Al-B-Si 成分的玻璃纤维，其总的碱含量小于0.8%，从而确保了其抗腐蚀性和高电阻，是现代工程材料中性能很好的电绝缘材料，用它制成的电磁线、浸渍材料、云母制品、层压制品及其聚合物基复合材料制品，绝缘性能可适用于 B、F、H 级，最高可达 C 级，已在电机、电器、电工和电子工业中广泛使用。该纤维还具有高强度、弹性模量较高，密度低及良好的耐水性能，是当代增强高聚物较为理想的增强玻璃纤维（国际上连续玻璃纤维 90% 以上应用此种纤维），是一种性能优良的结构材料和功能材料的原材料。E-玻璃纤维增强橡胶制品或制成高温过滤布，使用温度可达 150~300℃，可在水泥、电力、冶金和炭黑工业中高温尾气收尘过滤。E-玻璃纤维的主要缺陷是其在酸、碱介质中抗化学腐蚀性较低，从而限制它在水泥基体中的应用。

2 AR-玻璃纤维

AR-玻璃纤维含有约 16% ZrO_2，是抗碱玻璃纤维，用于水泥基复合材料增强体，其抗碱性优于普通玻璃纤维。此种复合材料与未增强的水泥砂浆相比，拉伸强度可提高 2~3 倍，弯曲强度可提高 3~4 倍，韧性可提高 15~20 倍，主要用以制造大尺寸的墙板、屋面板、波纹瓦、阳台栏板、各种管材和永久性模板等。

3 S-玻璃纤维

S-玻璃纤维又称高强度玻璃纤维，是高性能玻璃纤维的一种，其主要组成为 SiO_2、Al_2O_3 和 MgO，这种纤维比无碱玻璃纤维拉伸强度高 35%左右。代表性产品为“S-994”，其拉伸强度为 4.3~4.9 GPa，弹性模量为 85 GPa，密度为 2.49 g/cm^3，软化点为 970℃。我国目前生产的高强Ⅰ型和高强Ⅱ型的单丝拉伸强度为 4.1 GPa，弹性模量为 85 GPa。纤维直径视用途可为 7~12 μm，并可制成各种规格的无捻粗纱、有捻纱、布及其他制品。采用 KH-550 偶联剂可直接与环氧树脂、酚醛树脂及尼龙等基体复合，主要用作对强度要求较高的聚合物基复合材料制作。用于火箭发动机的壳体、飞机螺旋桨叶、起落架和雷达罩等武器装备，也可作为炮盖、炮弹引信和火箭筒壳体，深水水雷外壳、防弹衣、炮弹箱等，在提高武器的性能和质量方面起到了重要作用。在民品开发上可制作各种高压容器，如航空气瓶、保健气瓶、救生艇、冷藏船及螺旋桨（S-玻璃纤维/尼龙）等。

4 M-玻璃纤维

M-玻璃纤维亦称高模量玻璃纤维，一般玻璃纤维强度很高，但模量却比较低，只有钢的1/3左右，但由于密度比钢低所以比模量却比钢高得多。提高玻璃纤维的模量，可以用它制作性能更好的结构复合材料。通常是在 SiO_2-Al_2O_3-MgO 系统中掺入 BeO、Y_2O_3、ZrO_2、TiO_2 和 CeO_2 氧化物提高纤维的弹性模量。但是 BeO 剧毒，Y_2O_3 价格高，尽管它们的添加对模量的提高特别有效，但迄今难以在工业上应用。中国的“M_2”玻璃纤维添加 CeO_2、TiO_2 和 ZrO_2 氧

化物，其纤维的弹性模量达到 95 GPa。几种高模量玻璃纤维的力学性能如表 2.1-6 所示。

表 2.1-6　几种高模量玻璃纤维的力学性能

纤维牌号	密度 /g·cm^{-3}	弹性模量 /GPa	比模量 /10^7 cm	拉伸强度 /GPa
M_1（中）	2.80	93～95	3.32～3.39	3.10～3.40
M_2（中）	2.77	94～95	3.39～3.43	3.20～3.81
无碱（中）	2.54	73	2.83	3.10
$YM_{31}A$（美）	2.89	110～120	3.81～4.15	3.70
BM－1（俄）	—	93	—	3.80
BM－100（俄）	—	105	—	3.50
M－11（俄）	—	112	—	4.30
M－12（俄）	—	120	—	4.50

它们不仅弹性模量高，而且拉伸强度也很高，同时电绝缘性能好，与环氧树脂、酚醛树脂和尼龙等基体复合获得一种高性能复合材料，在航天工业中是一种应用广泛的结构材料。同时在民品开发上也有很重要的用途，如可以制作耐 50 万伏超高压操作杆、撑高跳竿、跳水板等。制品形式有纱、布和无捻粗纱等。

5　高硅氧玻璃纤维

高硅氧玻璃纤维一般 SiO_2 含量在 96%～99%，并含有少量的 B_2O_3、Na_2O 和 Al_2O_3 等其他氧化物。中国采用 $SiO_2-B_2O_3-Na_2O$ 体系的玻璃，熔融拉丝或加工成各种制品，在 500～600℃范围内分相处理，再在盐酸中于一定温度下浸泡，沥滤出 B_2O_3 和 Na_2O，留下连续的 SiO_2 多孔骨架，再在 700～900℃下烧结致密，即得到 SiO_2 含量达 96%以上的高硅氧玻璃纤维或制品，纤维直径 4～10 μm，密度为 2.20 g/cm^3，拉伸强度为 1.50 GPa，弹性模量为 73 GPa。此类产品的主要特性是耐高温，尺寸稳定以及抗热振性、化学稳定性好，它是耐高温烧蚀材料的增强体。例如增强酚醛树脂，制成各种复合材料，已用于导弹、火箭耐烧蚀部件，导弹的端头帽、端头裙体、壳体以及火箭的大型喷管等。此外高硅氧玻璃纤维毡、布等制品是高级保温隔热材料，用于导弹、火箭大面的防热层、钢水杂质过滤材料。由于它有微孔结构可以用它作催化剂载体，以及制成反渗透膜用于海水淡化、气体分离等领域。

6　特种玻璃纤维

玻璃纤维由于强度高，综合性能优越，成本低廉，是目前应用面最广、产量最大的一种结构和功能复合材料的增强剂。为满足某些特殊性能的要求，又相继开发了一些特种玻璃纤维。

（1）空心玻璃纤维

它是一种新型的玻璃纤维，其主要特点是重量轻、刚度高、介电常数低，而且导热性能差。空心玻璃纤维的主要技术指标是空心率和空心度。空心率指用多孔空心漏嘴的漏板拉出一束纤维，其中空心纤维与总纤维数的比值，以百分数表示。空心度是指单根纤维的空心直径与纤维直径的比值，常以 K 值表示。空心纤维一般用无碱玻璃来制造。空心纤维的性能与 K 值有关，当 K 值由 0 增加到 0.8 时，纤维的拉伸强度提高；但当 K 大于 0.8 时，纤维的拉伸强度反而下降。一般工业生产的空心玻璃纤维 $K=0.5\sim0.7$。用空心纤维制得的复合材料，具有热传导率低、介电常数小的特点（见表 2.1-7），主要用于航空工业和水下设施如雷达罩、深水容器、压力容器等。另外空心玻璃纤维还可以在其表面镀有锌或铝等金属外层，可以用作电子对抗无源干扰材料。由于它满足轻质、可靠、大容量、快速反应等要求，并且飘浮时间长，扩散面积大，干扰效果好，在抗静电、电磁屏蔽方面也有广泛的应用。

表 2.1-7　空心纤维与环氧酚醛层压板的性能

纤维种类	密度 /g·cm^{-3}	热导率 /W·(m·K)$^{-1}$	介电常数 (10^{10} Hz)	介电损失 tanσ
空心纤维	1.38	0.825	2.80	0.01
实心纤维	1.98	1.65	4.65	0.02

（2）耐辐射绝缘玻璃纤维

它是由 SiO_2、Al_2O_3、CaO、MgO 组成的，具有抗中子俘获面积小、半衰期短、绝缘电阻高、力学性能较好和较无碱玻璃纤维耐水性好的一种特种玻璃纤维。在高剂量 γ 射线和快中子的强辐照下，仍能保持高而稳定的绝缘电阻。因此，该纤维可以在高温和高辐照条件下使用，应用于原子能反应堆中耐辐射特种电缆和高温电缆的主要绝缘材料。也是耐高温导线的理想绝缘材料。也可适用再制造电子元件及雷达罩的低介电损耗、低密度的材料，也是聚合物基复合材料重要的增强玻璃纤维的品种之一。

编写：冯春祥（国防科技大学）
楚增勇（国防科技大学）

第 2 章 碳 纤 维

纤维状碳包括连续碳（石墨）纤维、碳晶须及最近研究开发的碳纳米管，它们是一种新型非金属材料。连续碳（石墨）纤维是由不完整石墨结晶沿纤维轴向排列的一种多晶纤维。所有商用的连续碳纤维的制造，都是由碳质先驱体用各种纺丝工艺转变成纤维状态后，将先驱体纤维交联（稳定化），再在惰性保护性气体中加热（碳化）到 1 200～3 000℃左右，以除去非碳元素而成的多晶碳纤维。最有代表性的碳材料是连续碳纤维，它是最近 35 年来商业化的碳制品中最成功的产品，已经发展成为现代工业材料之一。主要应用于聚合物基、陶瓷基及碳基复合材料的增强体。目前各先进国家均把碳纤维视为本世纪的尖端材料。碳纤维按力学性能分类有：高强型（HT）、超高强型（UHT）、高模量型（HM）、超高模量型（UHM），其主要力学性能范围如表 2.2-1 所示。

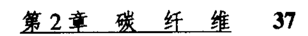
表 2.2-1 碳纤维类型和主要力学性能

性能	碳纤维			
	UHM	HM	UHT	HT
弹性模量/GPa	>400	300～400	200～350	200～250
拉伸强度/GPa	>1.70	>1.70	>2.76	2.0～2.75
碳含量/%	99.8	99.0	96.5	94.5

按制造碳纤维先驱体来分，主要有聚丙烯腈基（PAN）碳纤维、沥青基碳纤维和人造丝（黏胶丝）碳纤维，其典型品种和主要力学性能如表 2.2-2、表 2.2-3 及表 2.2-4 所示。

表 2.2-2 典型碳纤维制造商、牌号及其特性

种类	制造商	纤维牌号	直径/μm	密度/g·cm⁻³	拉伸强度/GPa	弹性模量/GPa	伸长率/%	压缩强度/GPa	备注
PAN－CF	Amoco	T－50	6.5	1.81	2.90	300	0.7	1.61～4.09	C
		T－40	5.1	1.81	5.65	290	1.8	1.88～2.7	C
		T－650/35	6.8	1.77	4.55	241	1.8	≤0.8	C
		T－300	7	1.76	3.45	231	1.4	2.8～2.88 1.38～2.2	C M
	BASF Grafil Inc.	CelionGy－70	8.4	1.90	1.86	517	0.30	1.05 0.413	C M
		CelionG30－500	7	1.78	3.79	234	1.62	6.2～8.3	C
		Grafil34－700 Grafil43－750	6.9 5.0	1.80 —	4.5 5.5	234 305	1.9 —	2.76 1.66～2.2	C C
		GrafilHM－ST	6.9	—	3.2	390	—	0.8 >2.0	M C
		GrafilXA	7.0	—	3.5	230	—	1.39～2.0	C
	Hercules	MagnamiteHMS4	7	1.80	2.34	345	0.8	1.66	C
		MagnamiteIM6	5.4	1.74	5.1	303	1.7	2.8～7.1	C
		MagnamiteIM7	5	1.80	5.3	303	1.8	6.39～8.8	C
		MagnamiteIM8	5	1.80	5.3	303	1.6	3.22	C
		MagnamiteAS1	8	1.80	3.1	228	1.3	5.9	C
		MagnamiteAS4	8	1.79	4.0	221	1.6	1.44	M
	Toho Rayon	Besfight－HTA	7	1.77	3.72	235	1.6	2.8 1.9	C M
	Toray	Torayca－M30 Torayca－M40	6.5	1.81	1.74	392	0.6	1.6 1.2	C M
		Torayca－M40J	6	1.77	4.41	377	1.2	2.33 3.41	C C
		Torayca－M46	6.5	1.88	2.55	451	0.6	1.4 1.2	C M



续表 3.2-2

种类	制造商	纤维牌号	直径 /μm	密度 /g·cm^{-3}	拉伸强度 /GPa	弹性模量 /GPa	伸长率 /%	压缩强度 /GPa	备注
PAN－CF	Toray	Torayca－M50J	5	1.8	3.92	465	0.8	4.0 1.2	C M
		Torayca－M60J	4.7	1.94	3.92	588	0.7	1.67	C
		Torayca－T300	7	1.75	3.53	230	1.5	2.8～3.7 2.55	C M
		Torayca－T300S	7	1.82	4.8	230	2.1	6.1	C
		Torayca－T800H	5	1.81	5.49	294	1.9	2.74～7.86	C
		Torayca－T1000	5	—	4.8	294	2.4	2.2	M
沥青基 MP－CF	Amoco	Thornel P－120	10	2.18	2.37	827	0.3	0.45 0.30～0.40	C M
		Thornel P－100	10	2.15	2.37	758	0.3	0.48 0.20～0.50	C M
		Thornel P－75S	10	2.0	1.9	520	0.4	0.69 0.5	C M
		Thornel P－55S	10	2.0	1.9	380	0.5	0.85 0.5	C M
		Thornel P－25	11	1.9	1.4	160	0.9	1.15 0.5～1.4	C M
	DuPont de Nemours	FiberG－E120	9.2	2.14	3.3	827	0.48	0.7	M
		FiberG－E105	9.3	2.14	3.1	717	0.5	0.74 0.80	C M
		FiberG－E75	9.3	2.14	3.1	524	0.57	0.81 1.1	C M
		FiberG－E55	9.35	2.10	3.2	393	0.75	1.1	M
		FiberG－E35	9.4	2.04	2.9	262	1.0	1.26 1.60	C M
	Misnbishi Nippon Steel	Dialead－K135 NT－20	10.0	—	2.08	201	—	1.2	C
		NT－40	9.5	-	3.5	400	—	1.1～2.0 1.9	C M
		NT－60	9.4	—	3.0	595	—	0.8～1.8 0.7	C M

注：M—测定；C—计算。

表 2.2-3　商业碳纤维的其他特性

种　类	制造商	牌号	横向压缩强度 /MPa	横向断裂应变 /%	切变模量 /GPa	阻尼因子	横向压缩模量 /GPa
PAN－CF	Hercules	Magnamite－AS4	—	—	17.0	1.10	—
	Toray	Torayca M30	—	—	1.42	—	3.2
		Torayca T40	—	—	14.0 17.0	2.00 1.96	—

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

续表 2.2-3

种　类	制造商	牌号	横向压缩强度/MPa	横向断裂应变/%	切变模量/GPa	阻尼因子	横向压缩模量/GPa
PAN-CF	Toray	Torayca T40J	—	—	3.52 17.5	— 1.98	4.0
		Torayca T50	—	—	14.0 15.0	1.50 1.36	—
		Torayca T300	556	26	15.0	1.30	3.21
沥青基 MP-CF	Amoco	Thornel P-25	600	—	—	—	—
		Thornel P-55S	300	—	6.6 7.0	0.85 0.81	—
		Thornel P-75S	200	—	8.0 9.0	0.85 0.88	—
		Thornel P-100	130	—	4.7 5.0	1.00 1.04	—
	DuPont de Nemours	FiberG-E35	80	—	8.0 8.5	0.70 0.73	—
		FiberG-E75	—	—	5.7 6.0	1.00 1.01	—
		FiberG-E105	—	—	5.0 5.5	1.00 1.04	—
	Mitsubishi Nippon Steel	NT-20	160	8	—	—	—
		NT-40	94.3	10	—	—	—
		NT-60	54.9	5	—	—	—

表 2.2-4　碳纤维复丝拉伸性能

纤维种类	密度/$g\cdot cm^{-3}$	拉伸强度/GPa	弹性模量/GPa	断裂伸长率/%
中国中强型	1.73	2.06	188	1.0
中国高强Ⅰ型	1.75	2.56	225	1.1
日本 T300	1.76	3.34	235	1.3
中国石墨纤维	1.78	1.96	310	0.9
日本 M40	1.83	2.36	387	0.6

从表 2.2-4 可以看到，最具有代表性的碳纤维生产公司是日本东丽公司，其高性能碳纤维的产量和性能居世界首位，纤维品种趋于系列化、高性能化。碳纤维是一种比强度、比模量高的增强型和功能型新型纤维。同时还具有耐热、耐化学腐蚀、耐摩擦、耐热冲击性能和导电、导热、抗辐射、良好的阻尼、减震、降噪、可编织等一系列综合性能。其复合材料已广泛应用于航空航天、国防等军事尖端领域以及高级体育用品、医疗器械、汽车工业等民用领域。碳纤维复合材料在工业中的应用和特性如表 2.2-5 所示。

表 2.2-5　碳纤维复合材料在工业中的应用和特性

应　用	特　性
航空航天、公路、交通和航海运输、体育用品	高强度，独特的韧性和重量轻
导弹、飞机刹车片和航空与宇航器天线	高强度，独特的韧性和重量轻 高度尺寸稳定性，低线胀系数
音响设备、高保真扬声设备、机器人手臂	优良的颤动阻尼、强度和韧性
汽车车盖、电器设备、精密铸件和底座、电刷	电导性
外科手术和 X 射线设备，移植、在修复术中的医疗应用纺织机械，一般工程	生物惰性和 X 射线穿透性
化学工业，核领域，阀、密封材料	抗疲劳，自润滑，高阻尼化学惰性，高抗腐蚀
大型发电机固定环，辐射设备	电磁性质

制备碳纤维的先驱体有很多，但是工业上常用的重要的有聚丙烯腈（PAN）、沥青及酚醛、黏胶丝。所制得的碳纤维力学性能见表 2.2-6。

表 2.2-6　各种先驱丝制得的碳纤维的力学特性

先驱丝	拉伸强度/GPa	弹性模量/GPa	断裂伸长率/%
PAN	3.5~8.0	230~600	0.6~2.0
人造丝	0.7~1.8	40	1.8
均质沥青	0.8~1.2	40	2.0
中间相沥青	2.0~4.0	200~850	0.3~0.7

1　聚丙烯腈（PAN）碳纤维

PAN 基碳纤维是目前生产碳纤维先驱体的主体，约占 80%以上，PAN 基高性能碳纤维的世界产量约为 1×10^4 t/a 以上，日本东丽、东邦和三菱人造丝公司提供了 70%以上的需求。它们三家公司总产量占世界总产量的 78%。其余由美国 Hexcel、英国的 BP Amoco 和中国台湾的台塑分担。PAN 基碳纤维最早于 1959 年由美国 Walt 和日本的进藤昭男等先后研制成功，1963 年英国皇家航空研究中心在纤维的热稳定化过程中施加张力牵伸，实现了制备高性能碳纤维的生产。20 世纪 90 年代迅速发展，到 21 世纪初已步入成熟、稳定的良性循环的发展态势，并形成各有特色迈向高强度化、高模量化和大丝束的发展新时期。

PAN 基碳纤维工艺流程如图 2.2-1 所示。

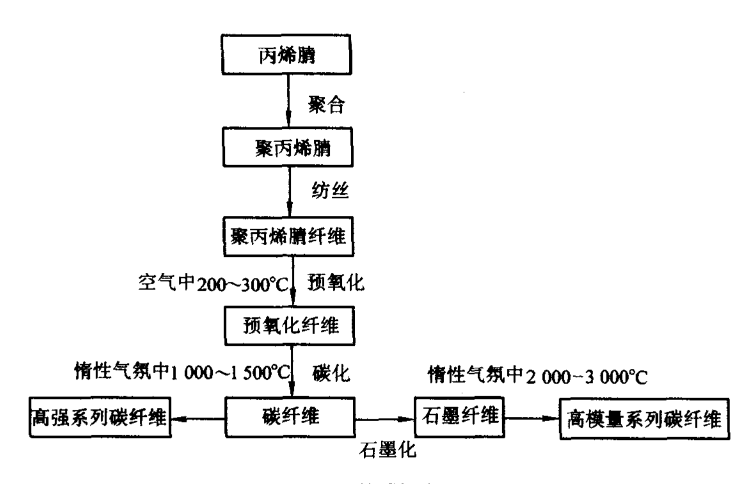


图 2.2-1　PAN 基碳纤维工艺流程图

PAN 基碳纤维的特性有：①可编织性好；②密度小（1.7～2.1 g/cm^3），重量轻；③高模量（200～700 GPa），高刚性；④高强度（2～7 GPa），强而坚；⑤耐疲劳，使用寿命长；⑥自润滑，耐磨损；⑦吸能减振；⑧线胀系数小（$0\sim1.1\times10^{-6}K^{-1}$），尺寸稳定；⑨热导性好，不蓄热；⑩导电（15～5 μΩ·m），非磁性；⑪X 射线穿透性好；⑫与生物的相容性好等一系列性能和功能，可以满足各种条件下使用要求。

目前日本东丽公司生产的 PAN 基碳纤维的质量与产量可以代表当今世界水平。其碳纤维规格和性能见表 2.2-7。

表 2.2-7　日本东丽公司碳纤维的牌号与性能

牌号	单丝根数 /束·K^{-1}	拉伸强度 /GPa	弹性模量 /GPa	断裂伸长率/%	纤度 /Tex	密度 /g·cm^{-3}
T300	1	3.53	230	1.5	66	1.76
	3				198	
	6				396	
	12				800	
T300J	3	4.21	230	1.8	198	1.78
	6				396	
	12				800	
T400H	3	4.41	250	1.8	198	.8
	6				396	
T600S	24	4.12	230	1.9	1 700	1.79
T700S	6	4.9	230	2.1	400	1.8
	12				800	
	24				1 650	
T700G	12	4.90	240	2.0	800	1.78
	24				1 650	

续表 2.2-7

牌号	单丝根数 /束·K^{-1}	拉伸强度 /GPa	弹性模量 /GPa	断裂伸长率/%	纤度 /Tex	密度 /g·cm^{-3}
T800H	6	5.49	294	1.9	223	1.81
	12				445	
T1000G	12	6.37	294	2.2	485	1.80
M35J	6	4.70	343	1.4	225	1.75
	12				450	
M40J	6	4.41	377	1.2	225	1.77
	12				445	
M46J	6	4.21	436	1.0	223	1.84
	12				445	
M50J	6	4.12	475	0.8	216	1.88
M60J	3	3.92	588	0.7	100	1.94
	6				200	
M30S	18	5.49	294	1.9	760	1.73
M30G	18	5.10	294	1.7	760	1.73
M40	1	2.74	392	0.7	61	1.81
	3				182	
	6				364	
	12				728	

可以看到碳纤维的性能从 T300 到 T1000G，从 M30S 到 M60J 不断提高。该公司的目标是将碳纤维的拉伸强度进一步提高到 8.56 GPa，目前实验室数据已达到 8.05 GPa，提高碳纤维的拉伸强度仍有很大余地。目前的拉伸强度仅为理论值的 4.76%（石墨晶体的理论强度为 180 GPa）。如何进一步使碳纤维直径细化、均质化以及表面无缺陷，是开发高强度碳纤维的基本途径。高模量碳纤维也叫石墨纤维（GrF），一

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

般碳含量在 92% ~ 96%之间，超高模量石墨纤维碳含量在 99%以上。超高模量（UHM）石墨纤维的性能如表 2.2-8 所示。

中国 PAN 基碳纤维的研究，起始于 20 世纪 60 年代。70 年代中期，研制出 PAN 基碳纤维的连续化预氧化和碳化工艺，制得的碳纤维拉伸强度为 2.00 GPa，弹性模量为180 GPa 的中强中模碳纤维。在 80 年代初，相继生产出拉伸强度为 2.5 GPa，弹性模量为 180 ~ 200 GPa 的高强Ⅰ型 PAN 基碳纤维。继而在 80 年代末，又制成拉伸强度为 3.0 ~ 3.6 GPa，弹性模量为 220 GPa 碳纤维，并同时生产出小批量的拉伸强度为 2.00 GPa，弹性模量为 280 GPa 的碳纤维。若石墨化温度达到 2 500℃，碳纤维的弹性模量可达 300 GPa，但抗拉伸强度只有 0.8 ~ 1.2 GPa。20 世纪末已能批量生产连续长度大于 500 m，拉伸强度≥2.45 GPa，弹性模量≥392 GPa 的 PAN 基碳纤维。中国 PAN 基碳纤维的性能如表 2.2-8 所示。

表 2.2-8　20 世纪末中国 PAN 基碳纤维的性能

牌号	制造商	拉伸强度 /GPa	弹性模量 /GPa	伸长率 /%	密度 /g·cm⁻³	直径 /μm	电阻率 /μΩ·cm
J9107	吉林炭素厂	3.49	227.6	1.63	1.68	6.3	19.6
S9206	上海炭素厂①	3.10	217.3	1.45	1.71	6.3	19.8
L8506	兰州炭素厂①	2.90	203.3	1.48	1.71	6.5	24.8

① 已处于停顿状态。

随着 PAN 纤维的质量不断提高，以及制备碳纤维的热处理设备和工艺的改进，在基础研究的指导下，充分认识到碳纤维的力学性能必须保证 PAN 纤维的组成和质量，纤维的细径化和质量的均一化、无缺陷是获得高质量碳纤维的根本保证。在国家攻关支持下，碳纤维小试的质量达到国外 T300 型质量指标，拉伸强度达到 3.7 ~ 3.8 GPa，断裂伸长率为 1.3% ~ 1.4%，弹性模量为 260 ~ 270 GPa，并对 3 ~ 12 K 的 PAN 原丝制备工艺进行了研究。此外，建成了 100 t/a 级碳纤维生产线，已获得 3 K、12 K 碳纤维，其拉伸强度为 3.84 GPa，弹性模量为 235.6 GPa，断裂伸长率为 1.6%。

石墨纤维理论模量值约 1 020 GPa，沥青基碳纤维 P120S 的弹性模量已达到理论值的 81.1%，而 PAN 基碳纤维 M70J 的弹性模量为理论值的 67.7%，如表 2.2-9 所示。

表 2.2-9　超高模量（UHM）碳纤维的牌号及性质

牌号	弹性模量 /GPa	拉伸强度 /GPa	伸长率 /%	线胀系数 $/10^{-6}\ K^{-1}$	热导率 $/W\cdot(m\cdot K)^{-1}$	电阻率 /μΩ·cm	密度 $/g\cdot cm^{-3}$
P100S①	724	2.20	0.31	-1.45	520	2.5	2.15
P120S①	827	2.20	0.27	-1.45	640	2.2	2.18
M60J	588	3.92	0.70	-0.90	75	8.0	1.94
M70J	690	—	—	—	—	—	—
Gy-70	517	1.86	0.36	-1.10	142	6.5	1.90
Gy-80	527	1.96	0.32	—	—	6.0	1.92

① 沥青基碳纤维。

中国在 20 世纪 80 年代末，曾对 PAN 基碳纤维进行石墨化处理研究，制得产品的弹性模量为 300 GPa，拉伸强度仅为0.8 ~ 1.2 GPa。90 年代以国产高强中模型碳纤维为原料采用高温热处理技术，最高温度为 3 000℃时，制得了拉伸强度≥2.50 GPa，弹性模量为 400 GPa 的 PAN 基高模碳纤维，并系统地研究了石墨化机理。20 世纪末又采用连续石墨化技术制得了拉伸强度为 2.85 GPa，弹性模量为 382 GPa 的 PAN 基高模量碳纤维。同时又以国产高强中模碳纤维（拉伸强度为 3.5 GPa，弹性模量为 230 GPa）为原材料，采用添加 B 催化的方法，高温热处理到 2 400 ~ 2 900℃，获得了拉伸强度为 2.53 ~ 2.89 GPa，弹性模量为 400 ~ 520 GPa 的 PAN 基高模碳纤维。

2　沥青基碳纤维

以煤沥青、石油沥青、聚氯乙烯沥青或合成沥青为基体，适当处理后使之具有一定的流变性能，并使其化学组成和结构满足碳化和石墨化性能的要求。沥青有各向同性和各向异性（中间相或液晶相）沥青两种。由前者制得的碳纤维性能较差，一般拉伸强度在 950 MPa，弹性模量在 40 ~ 45 GPa，断裂伸长率在 2.0% ~ 2.2%，称之为通用级制品，主要用在性能不高的复合材料和碳制品上。以中间相沥青为先驱体可以制得高性能碳纤维，尤其是用于制造超高模量的碳纤维。由于沥青纤维初始含碳量比 PAN 纤维高，所以碳化收率高。在性能上，沥青基碳纤维除具有极高的弹性模量外，还具有极优良的导热、导电性和负的热膨胀系数。但其加工性及压缩强度不如 PAN 基碳纤维。高性能沥青基碳纤维在宇航、空间卫星等方面有独特的应用。典型的商用沥青基碳纤维的主要力学性能如表 2.2-10 所示。日本石墨纤维公司生产出系列沥青基碳纤维，包括 Granoc XN 系列、Granoc CN 系列和 Granoc YSH-50A-10H 宇航级沥青基碳纤维，其主要力学性能如表 2.2-11 所示。

表 2.2-10　典型商用沥青基碳纤维主要力学性能

制造商	产品名	拉伸强度 /GPa	弹性模量 /GPa	断裂伸长率 /%
Amoco Corp.	Thornel P25	1.40	140	1.0
	Thornel P55	2.10	380	0.5
	Thornel P75	2.00	500	0.44
	Thornel P100	2.20	690	0.30
	Thornel P120	2.20	820	0.20

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

续表 2.2-10

制造商	产品名	拉伸强度/GPa	弹性模量/GPa	断裂伸长率/%
Osaka Gas	Danncarl F140 Danncarl F60	1.80 3.00	140 600	1.3 0.5
Kureca	Kureca KCF100 Kureca KCF200	0.90 0.85	38 42	2.4 2.1

Granoc XN 系列属于低模量、低拉伸强度的沥青基碳纤维。纤维直径 10 μm，每束纤维 300 根，弹性模量在 55～155 GPa，拉伸强度在 1.10～2.40 GPa。Granoc XN 系列系列密度较低，为 1.65～2.80 g/cm³，断裂伸长率比较高，为 1.5%～2.0%，主要用于土木建筑和基础设施，制作补强和修补用的碳纤维片材，是取代钢筋的增强材料、密封材料、隧道壁板系统、杆材等。

Granoc CN 沥青基碳纤维主要用于体育休闲用品和一般工业用的碳纤维。与 T300 PAN 基碳纤维相比，其弹性模量高得多，适用于对刚度要求高的材料。用于电子仪器设备、精密光学仪器、声学和音响设备、机器人手臂、各种辊子等。

表 2.2-11 日本石墨公司的沥青基碳纤维牌号及性能

牌号	拉伸强度/GPa	弹性模量/GPa	断裂伸长率/%	密度/g·cm⁻³	直径/μm	线胀系数/10⁻⁶ K⁻¹	热导率/W·(m·K)⁻¹	电阻率/μΩ·m
XN－05	1.10	54	2.0	1.65	10	+3.4	47	28
XN－10	1.70	110	1.6	1.70	10	－0.1	—	100
XN－15	2.40	155	1.5	1.85	10	－0.8	6.3	20
CN－05	3.43	620	0.6	2.12	10	—	—	—
CN－15	3.43	780	0.5	2.17	10	—	—	—
YSH－50A10H	3.83	520	0.7	2.10	6	－1.4	140	7
YSH－50A15S	3.83	520	0.7	2.10	7	－1.4	140	7
YSH－60A	3.83	630	0.6	2.12	7	－1.4	200	6
YSH－70A	3.83	720	0.5	2.15	7	－1.5	260	5
YS－80A	3.63	785	0.5	2.15	7	－1.5	320	5
YS－90A	3.53	880	0.3	2.18	7	－1.5	500	3
YS－95A	3.53	920	0.3	2.19	7	－1.5	660	2.2

Granoc YSH 沥青基碳纤维主要用于制造卫星天线、卫星结构构件、太阳能电池帆板、操纵杆、支杆、导弹轮构件和运载火箭轮构件等。

中国沥青基碳纤维的主要研究方向为通用级（以各向同性沥青为先驱体）沥青基碳纤维和高性能（以沥青中间相为先驱体）的沥青基碳纤维。

通用级沥青基碳纤维连续化制备技术已掌握，其拉伸强度为 0.80～0.95 GPa，弹性模量为 40～45 GPa，断裂伸长率为 2.0%～2.5%，但迄今尚未工业化。由于该纤维力学性能不高，主要应用于功能复合材料和水泥基复合材料的制备。

高性能沥青基碳纤维重点研究以中间相沥青为先驱体，通过熔融纺丝、预氧化、碳化及石墨化来制备的方法。纤维的性能主要取决于先驱体结构和组成，因此对沥青中间相也进行了深入的研究。20 世纪末以石油渣油和煤沥青为原材料进行改性和调制，获得软化点为 264～278℃、可纺性良好的中间相沥青（中间相沥青含量＞95%），在自行设计制造的250～500 孔熔融纺丝机上纺丝，经预氧化再经碳化、石墨化处理获得石墨纤维。其典型性能如表 2.2-12 所示。连续的连续长度在 500 m 左右。

表 2.2-12 中国高模量碳纤维的主要性能

编号	直径		拉伸强度		弹性模量		断裂伸长率	
	μm	C.V.%	GPa	C.V.%	GPa	C.V.%	%	C.V.%
1	13.25	12.38	2.31	20.72	525.6	17.0	0.44	18.6
2	13.68	12.33	2.18	22.70	483.2	9.95	0.46	22.5

此后也有报道将煤沥青经调制后获得中间相沥青，经单孔纺丝获得直径为 10.3 μm 沥青纤维，连续长度可达 29 000 m，经预氧化、碳化和 3 000℃石墨化处理，获得石墨碳纤维拉伸强度达到 2.5 GPa，弹性模量高达 973 GPa。另有报道制备出异形截面 Y 形沥青碳纤维，比圆形截面沥青碳纤维的力学性能有明显提高。其结果如表 2.2-13 所示。但迄今为止上述研究仍停留在实验室研究规模，与先进国家相比，差距较大。

表 2.2-13 Y 形截面碳纤维的力学性能

截面形状	（当量）直径/μm	不熔化介质	温度/℃	保温时间/h	纤维拉伸强度/GPa
Y 形	35.5	空气	300	2.0	0.882
圆形	34.9	氧气＋空气	240	10.0	0.607
Y 形	27.5	空气	300	0.5	0.976
圆形	29.6	空气	240	24.0	0.603

3 黏胶基碳纤维

由纤维素原料如木材、棉籽绒或甘蔗渣等提取 α－纤维素（称为浆泊）经烧碱、二硫化碳等处理纯化后，溶解在稀 NaOH 溶液中，成为黏稠的纺丝原料，经湿法纺丝成形和后处理获得黏胶纤维，经洗涤、干燥化学处理后，在低于 300℃进行低温热处理，再经洗涤、干燥，然后在高于 800℃的高温惰性气氛中碳化制得黏胶基碳纤维，若在 2 500℃以

上氩气中高温热处理后，可得到黏胶基石墨纤维。纤维的含碳量大于99%，结晶度、热导率、抗氧化性、润滑性、比热等均比碳纤维有较大的提高。美国UCC和HITC公司和俄罗斯主要生产黏胶基碳纤维。

黏胶基碳纤维产品形态有短碳纤维、连续长纤维、炭纱、炭带、炭毡和炭布等。从性能上可分为黏胶基碳纤维和黏胶基石墨纤维。这种纤维除有比强度、比模量高，耐化学腐蚀、润滑性好等优点外，还具有密度低、纯度高、断裂伸长大、柔软、可编织性好、热导率小、比表面积大、易活化等特性。是一种当今不可替代的隔热防护的耐烧蚀材料，也是一种功能复合材料的增强体，同时它与生物相容性极好，是一种应用前景极好的生物工程材料。表2.2-14、表2.2-15、表2.2-16分别为不同国家、不同牌号的黏胶基碳纤维及其制品的性能。

表 2.2-14　黏胶基碳纤维的性能

纤维种类	直径 /μm	拉伸强度 /GPa	弹性模量 /GPa	断裂伸长率 /%	密度 /g·cm⁻³	电阻率 /μΩ·m	含碳量 /%
黏胶基碳纤维	5~7	0.40~0.60	25~35	1.5~2.0	1.4	400	91~95
黏胶基石墨纤维	5~7	0.60~0.80	60~80	1.0~1.5	1.5~1.8	400	99.6

表 2.2-15　美国生产的高性能黏胶基碳纤维性能

厂商	牌号	拉伸强度 /GPa	弹性模量 /GPa	密度 /g·cm⁻³
联合碳化公司 UCC	Thornel - 25	1.260	175	1.40~1.45
	Thornel - 40	1.750	280	1.56
	Thornel - 50	1.995	350	1.60
	Thornel - 100	3.500	700	1.79
希特柯公司 HITCO	HMG - 20	1.120~2.100	154~210	1.5
	HMG - 40	1.400~1.645	245~350	1.7
	HMG - 50	2.100~2.205	350~427	1.8

表 2.2-16　俄罗斯生产的黏胶基碳纤维性能

牌　号	产品形式	含碳量 /%	断裂负荷（5 cm宽织物强力）/GPa		单丝拉伸强度 /GPa
			径向	纬向	
УРаПТ - 22	炭布或炭带	≥99.5	1.4	0.5	1.30
УраПТр3/2 - 15	编织物	≥95.0	1.5	—	1.00
УРаПТр3/2 - 20	编织物	≥99.5	1.5	—	1.00
УРаПТМ/4 - 22	多层织物	≥99.5	3.0	2.0	1.30
УРаППЮ - 22	单向带	≥99.5	—	—	2.00
УРаППЮ - 15	单向带	≥95.0	—	—	2.00
УРаПС	筛网	≥99.5	—	—	1.80
УРаПН	纺织纱	≥99.5	—	—	1.60
УРаПНШ	缝纫纱	≥99.5	—	—	1.60
УраПТр3/2 - 152	表面处理的编织物	≥96.0	1.59	—	—
УУТ - 2	织物	≥94.0	1.40	0.8	0.80
УТМ - 8	织物	≥70.0	0.60	0.2	0.60
УТПеН	束丝	≥94.0	—	—	0.50

黏胶基碳纤维主要用作飞机刹车片、汽车刹车片、放射性同位素能盒、固体燃料发动机喷管、载人飞行器、火箭导弹的鼻锥及头部的大面积烧蚀屏蔽材料，还可以增强聚合物基复合材料，制作耐腐蚀泵体、叶片、管道、容器以及导电线材，发热体、密封材料、催化剂载体和医用吸附材料及胶体结构材料，也可作外伤包扎带和防化服等。

中国黏胶基碳纤维的研究起步于20世纪80年代，迄今整体研究水平和纤维的综合性能尚远落后于美国和俄罗斯。最近已取得了一定的成绩，并建立了中试生成线，但产品的性能和价格都无法和国外相比，性价比低。在热处理温度为800~1 300℃时，已获得黏胶基碳纤维，性能基本满足国防工程的要求，在已建成年产300 kg的生产线的基础上，又于2002年建成一条300 kg/a的新生产线。此外有报道在改进黏胶基碳纤维的力学性能方面的研究，采用一种多元胺的阻燃剂和聚碳硅烷处理后，经1 000℃高温热处理得到连续SiC涂层的黏胶基碳纤维，拉伸强度为1.3~2.0 GPa，弹性模量为70~130 GPa，纤维直径为4~6 μm，电阻率为10^{-2}~10^{-3} Ω·cm，密度为1.55~1.60 g/cm³。

编写：冯春祥（国防科技大学）
楚增勇（国防科技大学）

第3章 陶瓷纤维

传统陶瓷材料是指黏土一类的物料，塑造成各种形状再经高温处理变成坚硬、有一定强度的多晶材料，它是中华文化的杰出成就之一。随着陶瓷制造技术、理论上的发展和相关学科的科技进步以及陶瓷物料的纯化，促使由传统陶瓷步入先进陶瓷的发展阶段。先进陶瓷的组成是由精制高纯、超细人工合成的无机化合物为原料，它们主要指非金属或准金属氧化物、氮化物以及铝的氧化物、氮化物及碳一类的无机化合物。它们的共同特性是具有耐高温、抗氧化、耐冲刷、耐腐蚀、高耐磨、高硬度、低蠕变速率等一系列的优异性质，同时还具有光、电、磁、声、热等直接效应及其耦合效应的特性。主要应用于要求耐高温、耐腐蚀、耐磨损的部件如机械密封、陶瓷轴承、球阀、缸套、刀具、光电子、红外技术等高技术和军用技术领域。

随着材料科学与工程的发展，先进陶瓷材料已从多晶的体材料发展到纤维和晶须一类的细微化材料，它们不仅保留原来陶瓷的一些特性，还赋予陶瓷纤维和晶须一些新的特性，大大拓宽了陶瓷的应用领域和新的材料品种的诞生。然而航天领域和能源、化工等高技术领域除要求材料具有优异的力学性能外，还要经受气动加热形成的高温、高热流密度、高速粒子侵蚀和盐雾腐蚀等极端环境条件，要求材料在1 500℃左右使用温度下有优良的化学和热机械稳定性。为此目的大量的研究致力于开发陶瓷基复合材料和金属间化合物基复合材料。由于陶瓷存在固有的脆性、可靠性差的问题，采用高性能纤维或晶须来补强增韧技术是获得优异陶瓷基复合材料惟一有效的方法。陶瓷纤维补强增韧的陶瓷基复合材料已用于制造航天飞机部件、防热材料、高性能发动机、高温热交换器等高温结构材料上。

采用高纯度或人工可控制纯度组成的陶瓷材料通过熔融纺丝如部分氧化物陶瓷像石英、Al_2O_3 直接获得陶瓷纤维外，大部分陶瓷材料由于高熔点或难熔，无法直接纺丝。一般采用先合成制得陶瓷纤维的先驱体，可以是无机先驱体，也可以是有机聚合物先驱体进行纺丝，再经高温烧结，使之转变成预定组成和结构的陶瓷纤维。陶瓷纤维除具有有机纤维的高强度、高模量、直径细、可编织的性能外，还具有有机纤维无法比拟的耐高温、抗氧化、高硬度的性能，是先进的聚合物基、金属基和陶瓷基复合材料重要的增强体。

1 氧化铝纤维

它是以 Al_2O_3 为主要成分，并含有少量的 SiO_2、B_2O_3、Zr_2O_3、MgO 等成分。这类纤维具有优良的高温抗氧化性能，有望应用在1 400℃以上的高温场合，是近年来备受重视的无机纤维。最近美国3M公司采用新颖的氧化铁成核细化晶粒的工艺，生产出 Al_2O_3 纤维，它不仅具有高拉伸强度和弹性模量（如 Nextel610 纤维达到 3.2 GPa，弹性模量达到 370 GPa），而且还具有热导率低、电化学性能独特和抗腐蚀等一系列特点。与其他陶瓷纤维相比，其具有制造流程简单，设备要求不高，不需要惰性气体保护等特点，故而有高的性价比，具有很大的商业价值，是广泛应用于军民复合材料工业上的重要增强纤维。Al_2O_3 纤维的制备方法和组成品种很多，得到的产品性能各异，纤维品种形状有连续 Al_2O_3 纤维和非连续 Al_2O_3 纤维，其典型牌号及性能见表 2.3-1。

表 2.3-1 典型 Al_2O_3 纤维的基本性能

牌号	生产厂家	直径 /μm	组成（质量分数）/%	拉伸强度 /GPa	弹性模量 /GPa	断裂伸长率 /%	密度 /g·cm^{-3}	长期使用温度 /℃
FP	Du Pont	15~20	α-Al_2O_3 99	1.4~2.1	350~390	0.29	3.95	1 000~1 100
PRO	Du Pont	15~25	α-Al_2O_3 80 Zr_2O_3 20	2.2~2.4	385~420	0.40	—	1 400
Altel	Sumitomo	9~17	α-Al_2O_3 75 SiO_2 25	1.8~2.6	210~250	0.80	3.2~3.3	1 250
Safil	ICI（UK）	3	α-Al_2O_3 95 SiO_2 5	1.03	100	0.67	2.8	1 000
			α-Al_2O_3 99	2.0	300	—	3.3	1 000
Nextel312	3M（USA）	11	α-Al_2O_3 62 SiO_2 24 B_2O_3 14	1.3~1.7	152	1.12	2.7	1 200~1 300
ACo_2	3M（USA）	10	α-Al_2O_3 70 SiO_2 29 Cr_2O_3 1	1.38	159	—	2.8	1 400
Nextel440	3M（USA）	—	α-Al_2O_3 70 SiO_2 28 B_2O_3 2	1.72	207~240	1.72	3.1	1 430
Nextel480	3M（USA）	10~12	α-Al_2O_3 60 SiO_2 40	1.90	220	0.86	3.05	—

续表 2.3-1

牌号	生产厂家	直径 /μm	组成（质量分数）/%	拉伸强度 /GPa	弹性模量 /GPa	断裂伸长率 /%	密度 /g·cm⁻³	长期使用温度 /℃
Nextel550	3M（USA）	10~12	α-$Al_2O_3$73 $SiO_2$27	2.2	220	0.98	3.75	—
Nextel720	3M（USA）	10	α-$Al_2O_3$85 $SiO_2$15	2.1	260	0.81	3.4	—
Nextel610	3M（USA）	10~12	α-$Al_2O_3$99 $SiO_2$0.25	3.2	370	0.5	3.75	—

由表 2.3-1 可以看出，由于制备方法和组成不同，性能差异较大。氧化铝系列纤维主要用作复合材料增强材料和耐高温绝热材料两大类。连续纤维可编织成无维布、编织带、绳索等各种特殊的形状来应用。主要用于增强 Al、Ti 和 SiC 等其他非氧化物陶瓷制备复合材料柔性隔热材料。由于纤维与基体有良好的相容性，其复合材料已应用在超音速飞机、火箭发动机喷管和垫圈材料。氧化铝短纤维主要应用于绝热耐火材料，冶金炉、陶瓷烧结炉或其他高温炉的保温材料。由于 Al_2O_3 材料密度低、绝热性好，热容量小、节能效果好，而且可以提高其复合材料的力学性能，改善耐磨性和硬度，而且线胀系数小，故氧化铝增强铝基复合材料已应用于制造汽车活塞部件、连杆、刹车零件、旋转气体压缩机叶片及直升机的传动装置等。氧化铝纤维增强聚合物，由于纤维的弹性模量比玻璃纤维高，比碳纤维的压缩强度高，而且纤维为白色，所以可以制造各种颜色的高强度、高刚性的钓鱼杆、高尔夫球杆、滑雪板、网球拍等。

中国低性能 Al_2O_3 纤维仍停留在实验室阶段，尚未能规模化生产。但属氧化铝纤维系列的硅酸铝和硼酸铝短纤维的防热纤维已有生产。中国高性能连续 Al_2O_3 纤维的研究尚属空白，因此与国外存在较大的差距。

2 碳化硅系列纤维

它包括碳化硅（SiC）纤维、氮化硅（Si_3N_4）纤维以及以硅为主要元素并掺杂各种异元素如 B、Ti、Zr、C 等的新型硅基陶瓷纤维。已经证实 SiC 纤维是一种具有高强度、高模量、优异的抗氧化性、耐高温、耐腐蚀、抗中子辐射及具有电磁波透过、吸收特性的陶瓷纤维。它是热结构复合材料理想的增强纤维的重要品种之一，是 20 世纪 80 年代发展较快的一种新型陶瓷纤维。连续 SiC 纤维按制备方法有化学气相沉积法（CVD 法）和有机硅聚合物为先驱体经纺丝、高温裂解转化法（即先驱体转化法），二者均可制得连续的 SiC 纤维，商业化和正在开发的典型的 SiC 系列纤维的品种及性能见表 2.3-2，而 SiC 纤维耐高温性能见表 2.3-3。

表 2.3-2 几种典型 SiC 系列纤维的品种和性能

品种	制造商	纤维组成（质量分数）/%	密度 /g·cm⁻³	直径 /μm	拉伸强度 /GPa	弹性模量 /GPa	生产状况
NL202	日本碳公司	Si57C31O12	2.55	14	3.0	220	工业化
Hi-Nicalon	日本碳公司	Si62C32O0.5	2.74	14	2.8	270	工业化
Hi-Nicalon-S	日本碳公司	Si68.9C30.9O0.2	3.10	12	2.6	420	开发中
Tyranno LoxM	日本宇部兴产	Si55.4C32.4 O10.2Ti2.0	2.48	11	3.3	187	工业化
Tyranno ZM	日本宇部兴产	Si55.3C33.9 O9.8Zr1.0	2.48	11	3.3	192	开发中
SiBNC	德国 Bayer	Si-B-N-C	1.8~1.9	8~14	3.0	358	开发中
UF SiC	美国 3M	SiC（98.9）O1.1	2.70	10~12	2.8	210~240	开发中
SCS-6	美国 Textron	SiC（C）	3.00	140	4.0	390	工业化
Sylamic	美国 Dow Corning	SiC（95） TiB2（3）B4C（1.3）	3.00	10	3.4	386	工业化
KD-I	国防科技大学	Si-C-O	2.42	12~15	2.3~2.4	150~190	开发中
SiC（W芯）	科学院金属所	SiC（W）	3.4	100±3	3.7	426	开发中

表 2.3-3 典型 SiC 纤维的耐高温性能

品 种	主要组成	最高使用温度/℃	使用温度/℃	应用领域	参考价格/美元·kg^{-1}
NL202	Si-C-O	1 300	1 100	PMC，MMC，CMC	1 295
Hi-Nicalon	Si-C	1 400	1 200	PMC，MMC，CMC	6 900
Tyranno LoxM	Si-C-O-Ti	1 400	1 100	MMC	—
Syramic	SiC，TiB_2	1 400	1 200	CMC	10 000
SCS-6	SiC	1 400	1 300	PMC，MMC	8 800

注：PMC—聚合物基复合材料；MMC—金属基复合材料；CMC—陶瓷基复合材料。

(1) 化学气相沉积法（CVD法）连续 SiC 纤维

CVD法是最先生产 SiC 纤维复合长丝的方法。1961 年 P.J.Gareis 等首先申请了使用超细 W 丝作为沉积载体制备 SiC（W芯）纤维的专利。1972 年美国 AVCO 公司制备出大直径的 SiC 单丝，性能更好、成本更低的 SiC（C芯）纤维问世。随后 1981～1984 年美国 AVCO 公司进行了 SiC（C芯）纤维的开发工作并成功地将之商品化。目前美国 Textron 公司特种材料部（原 AVCO 公司）独家生产出牌号为 SCS-2、SCS-6 和 SCS-8 系列 SiC（C芯）纤维。英国 BP 购买了原德国生产 SiC（W芯）纤维技术，生产出纤维牌号为 SM1040、SM1140、SM1240 系列产品并带有不同的表面涂层，分别适用于聚合物、铝、钛、金属间化合物以及陶瓷基复合材料的制备。中国早在 1975～1978 年曾进行了水银电极加热 CVD 法 SiC（W芯）纤维的研究，获得纤维的拉伸强度达到 2.6 GPa，连续长度达到 900 m 左右；后又开始使用射频加热 CVD 法研制 SiC（W芯）纤维并获得成功，同时在国家支持下详细地研究了其反应机理、纤维性质及微观结构与最佳制备工艺，并在上述基础上成功地制备出带有表面保护涂层的连续 SiC（W芯）纤维以及纤维制备装置的样机，制得的纤维性能已达到国外同类产品 90 年代的先进水平（性能见表 2.3-4），生产能力达到年产 12 kg，纤维的拉伸强度的离散系数小于 10%，连续长度大于 1 000 m。CVD 法 SiC 纤维的研制成功填补了中国先进复合材料用高性能增强剂的一项空白。

表 2.3-4 CVD 法 SiC（W芯）纤维的性能

产地	牌号	直径/μm	拉伸强度/GPa	弹性模量/GPa	密度/g·cm^{-3}	表面涂层
美国	SCS 系列	约 140	3.50	400	3.0	Si/C
英国	SM1040	100	3.50	400	3.4	无
英国	SM1140	107±3	3.00～3.30	—	—	富碳
英国	SM1240	101±4	3.00～3.50	—	—	C+TiB_x
中国	—	100±3	3.70	>426	3.4	富碳约 2 μm

(2) 先驱体法连续 SiC 纤维

将有机物隔绝空气在非氧气氛中高温处理变成无机物的过程，在远古时代已经利用了，类似将聚丙烯腈等有机纤维在惰性气氛中经高温碳化后获得碳纤维的方法，目前已经实现工业化生产陶瓷纤维。即以有机硅聚合物为先驱体，经熔融纺丝或干法纺丝后再经高温转化，可制得细直径的连续 SiC 纤维。日本碳公司已经实现了连续 SiC 系列纤维的工业化生产，产品以 Nicalon（尼卡隆）为商品名出售。这种 SiC 纤维和 CVD 法所制得的 W 芯或 C 芯 SiC 纤维相比，除具有强度、模量高外，还具有直径细易编织成各种织物的特点。它除了作为复合材料的增强剂外，纤维本身是很好的耐热材料，可以用其织物作为隔热材料、高温传送带、熔体过滤器等。Nicalon 系列纤维的牌号和主要性能如表 2.3-5 所示。

表 2.3-5 Nicalon 系列纤维的牌号和性能

性 能	通用级 NL-200	HVR 级 NL-400	LVR 级 NL-500	碳涂层 NL-607	Hi-Nicalon	Hi-Nicalon-S
纤维直径/μm	14/12	14	14	14	14	12
丝束数/根·束$^{-1}$	250/500	250/500	500	500	500	500
纤度/g·km^{-1}	105/210	110/220	210	210	200	180
拉伸强度/GPa	3.00	2.80	3.00	3.00	2.80	2.60
弹性模量/GPa	220	180	220	220	270	420
断裂伸长率/%	1.4	1.6	1.4	1.4	1.0	0.6
密度/g·cm^{-3}	2.55	2.30	2.50	2.55	2.74	3.10
电阻率/Ω·m	10^3～10^4	10^6～10^7	0.5～5.0	0.8	1.4	0.1
线胀系数/$10^{-6}K^{-1}$	3	—	—	3.1	—	—
比热容/J·(kg·K)$^{-1}$	1 140	—	—	1 140	—	—
介电常数	9	6.5	20-30	12	—	—

先驱体法制备 SiC 纤维的开发成功，引起了材料科学界的广泛的重视，近十多年来，人们对Nicalon纤维及其复合材料进行了大量研究工作，并对其优点和不足之处了解得比较清楚，这为进一步提高纤维性能和降低生产成本奠定了基础。此外利用先驱体法还制得了一些新型的硅系陶瓷纤维如含钛 SiC 纤维、氮化硅纤维以及富碳 SiC 纤维等。

中国在这一领域的研究开发工作，始于 20 世纪 80 年代初，相继开展了连续 SiC 纤维、连续含钛 SiC 纤维、Si_3N_4 纤维、富碳 SiC 纤维及结构功能型 SiC 纤维的研究与开发工作。

1）连续 SiC 纤维　20 世纪 70 年代，日本东北大学矢岛圣使教授用有机硅聚合物为先驱体经熔融纺丝、不熔化处理及在高温惰性气氛中热处理制得了 SiC 纤维，在世界上首次通过高分子材料的加工方法制得了陶瓷纤维。日本碳公司取得此项发明的专利实施权，进行生产规模的开发，纤维产品

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

以 Nicalon 为商品名出售，随即开发成系列产品，见表 2.3-5。

为了发展先进复合材料所需的高性能纤维，中国十分重视该种纤维的研究，在立足国产原材料的基础上，开始按照矢岛法采用聚硅烷常压催化合成聚碳硅烷，将其熔融纺成纤维，经不熔化处理和高温处理制得定长的 SiC 纤维，但由此制得的 SiC 纤维力学性能低且先驱体本身在空气中不够稳定。经多年实践，成功地研究了常压高温裂解聚硅烷合成聚碳硅烷和纤维低氧含量的不熔化处理技术，并解决了放大工艺中脆性物料的多孔纺丝技术、脆性聚碳硅烷的连续不熔化处理及其转变为连续 SiC 纤维的热处理工艺等技术关键，建成了月产数十千克级的连续 SiC 纤维试验线，小批量提供了连续长度大于 300 m，拉伸强度 2.0 ~ 2.4 GPa，弹性模量 150 ~ 190 GPa，直径 12 ~ 15 μm，每束 400 ~ 800 根的连续 SiC 纤维，并对诸多基础和工艺问题进行了系统研究。

2）含钛连续 SiC 纤维　由先驱体聚碳硅烷制得的 Nicalon 纤维不是纯的 SiC 纤维，其元素组成及质量分数为 Si (55.5%)、C (28.4%)、O (14.0%)、H (0.15%)，形成的 β - SiC 微晶的尺寸为 1 ~ 5 nm。纤维表面有 SiO_2 存在。在无机化过程中经由硅碳氧不稳定相（SiC_xO_y）热分解过程和 β - SiC 微晶晶粒粗化过程，从而影响了 SiC 纤维的高温力学性能。作为耐热材料和先进复合材料的增强体，这种性能还不够理想。在 SiC 纤维中引进其他金属或非金属元素是改善 SiC 纤维性能的好方法，其中受到重视的是含钛、锆或钒、铝的 SiC 纤维，其中含钛、锆、铝的 SiC 纤维日本宇部兴产公司均有研究和开发，且含钛 SiC 纤维已经实现了工业化生产，商品名称为 Tyranno（奇拉诺）。该纤维与 Nicalon 纤维一样，丝径细而柔软，但与 Nicalon 相比，其突出的优点是耐热性能较好、与铝及铝合金的润湿性和相容性较好，更适合作为铝基复合材料的增强体。

中国已经开展了研究和开发，20 世纪初在实验室已制得连续长度大于 300 m，每束纤维根数为 400 ~ 600，纤维直径 14 ~ 16 μm，拉伸强度 1.80 ~ 2.20 GPa，弹性模量 160 ~ 180 GPa，并建成生产能力达到 100 kg 级的含钛连续 SiC 纤维的配套系统。其高温性能的提高主要由于钛的引入，在高温处理时生成 TiC 微晶共熔体，从而阻止了 β - SiC 微晶的增长，但由于引入更多的氧，反而对提高高温热稳定性不利。尚未充分体现出引入钛的更大的优越性，但仍不失为一种高性能复合材料的增强纤维新品种。此外，中国对含钛聚碳硅烷的合成放大工艺、纺丝性能以及热处理工艺及转化历程、纤维结构等均进行了较为系统的研究。

同时中国还在聚碳硅烷先驱体中掺杂 Al、B 元素制得含铝聚碳硅烷和含硼的氮化硼 - 聚碳硅烷杂化先驱体，分别纺丝，经轻度不熔化处理和热交联相结合，再在 1 300℃ 惰性气氛烧成获得含铝 SiC 纤维和含硼 SiC 纤维，它们的拉伸强度分别达到 2.0 GPa 和 1.8 GPa，直径分别为 12 μm 和 13 μm。在 1 400℃ 氩气中处理 1 h 后，两者的拉伸强度保持率均在 95% 以上；在 1 800℃ 氩气中处理 1 h 后，前者拉伸强度保持率为 71%，后者为 80%，两种纤维的高温稳定性均高于 Nicalon NL201 等 Si - C - O 纤维，其中含铝的 SiC 纤维高温抗蠕变性能也优于 Nicalon 纤维。另外，将纺丝制成的聚碳硅烷纤维氮化处理后在含硼气氛下进行高温处理，也可得到含硼 SiC 纤维，其高温力学性能也有明显的提高。

3）氮化硅（Si_3N_4）纤维　Si_3N_4 纤维不但具有优越的力学性能，该纤维线胀系数及热导率小，具有良好的热冲击性、耐氧化性、绝缘性以及很好的弹性模量。它主要应用于金属基（MMC）、陶瓷基复合材料（CMC）和防热功能复合材料的制备。

Si_3N_4 纤维制备与由有机硅聚合物出发制备 SiC 纤维相似，先驱体聚硅氮烷、聚碳硅氮烷可由不同的合成路线与方法获得，经纺丝、不熔化处理和高温处理制得纤维，其组成、结构与性能各不相同。在制备目标上有制备纯 Si_3N_4 纤维和 Si_3N_4 - SiC 复合结构的陶瓷纤维两种趋势。目前以美国 Dow Corning 公司、日本东亚燃料公司和法国 Domaine 大学各自代表氮化硅纤维制备技术中 3 种不同技术路径。Dow Corning 公司于 1987 年研究开发的 Si_3N_4 纤维是以氯硅烷和六甲基二硅氮烷为原料合成先驱体，经熔融纺丝、将其暴露在氯硅烷气氛中不熔化和经 1 200℃ 高纯气氛中高温处理制得了近化学计量比的 Si_3N_4 纤维。这种纤维直径为 10 ~ 15 μm，拉伸强度为 3.1 GPa，弹性模量为 260 GPa。

日本东亚燃料公司略晚于美国 Dow Corning 公司研究开发 Si_3N_4 纤维，它们采用二氯硅烷为原料经过氨解反应制得全氢聚硅氮烷作为先驱体，在组成上除了硅氮氢外，不存在其他杂元素，在结构上含有较多的 Si - H 键和 N - H 键，具有较高的反应活性，受热易于自身交联不再熔融，但可溶于有机溶剂，从而避免了不熔化处理过程引入其他杂元素，适用于制备高纯 Si_3N_4 纤维，其典型特性如表 2.3-6 所示。该纤维由于其高耐温性与抗氧化性，适用于高性能复合材料如 CMC、MMC 的增强纤维。

法国 Domaine 大学 Si_3N_4 纤维的制备是由有机氯硅烷经氨解制备聚硅氮烷作为 Si_3N_4 纤维的先驱体，即聚碳硅氮烷。由于先驱体中存在有机基团，在热解转化为陶瓷产物后形成 Si_3N_4 和 SiC 共存的复相陶瓷纤维，可以期望获得具有新的特性。聚硅氮烷经纺丝后在空气中不熔化处理、高温裂解可得 Si-N-C-O 纤维，其直径为 20 μm，拉伸强度和弹性模量分别最高达到 1.85 GPa 和 186 GPa；若将纺成的先驱体纤维采用 γ 射线辐照制得不含氧的不熔化纤维，经高温处理后可得 Si-C-N 纤维，其拉伸强度与弹性模量分别为 2.4 GPa 和 214 GPa，1 600℃ 处理后其拉伸强度与弹性模量分别为 2.1 GPa 和 220 GPa。

中国也曾进行过一系列研究，以有机氯硅烷氨解，产物分离提纯后，使之高分子化获得可纺先驱体，类同 SiC 纤维制备工艺获得 Si-C-N-O 纤维，同时也将获得的聚硅氮烷纤维用电子束辐照的方法代替空气不熔化处理，再高温惰性气氛中处理，获得了较低氧含量的 Si_3N_4 纤维，但其室温力学性能尚未得到更大的提高。

表 2.3-6　Si_3N_4 纤维的典型特性

公司	纤维名称	化学组成（质量分数）/%				密度 /g·cm^{-3}	直径 /μm	拉伸强度 /GPa	弹性模量 /GPa	开发状况
		Si	N	C	O					
东亚燃料	Si_3N_4 纤维	59.8	37.1	0.4	2.7	2.39	10	2.5	300	开发中
Dow Corning	HPZ	59	28	10	3	2.32	8 ~ 15	1.75 ~ 1.85	140 ~ 175	产品分配中
Dow Corning	HPZ	60	27	9	3.4	2,48	10 ~ 12	2.06	165 ~ 220	开发中
Rhone-Poulene	FDBE - Ramil	56	22	15	8	2.40	15	1.80	220	样品分配中
国防科技大学	Si-C-N-O	53	22	15	10	2.30	15	1.5 ~ 1.8	140 ~ 165	研究中

4）功能型 SiC 系列纤维 SiC 系列纤维具有高强度、高模量、低线胀系数和电阻率可调节的特点，除作为结构复合材料的增强体外，还因具有良好的雷达波吸收功能而成为发展较快的耐高温吸波材料。作为雷达波电损耗型的吸收剂，通常认为电阻率在 $10^1 \sim 10^3\ \Omega\cdot cm$ 的纤维具有最佳的吸波特性。而通用级 SiC 纤维属于半导体材料，其电阻率一般在 $10^4 \sim 10^6\ \Omega\cdot cm$。随着制备工艺条件和组成的调整以及纤维截面形状的控制，完全可以制备出适用于在 12 ~ 10 GHz区域中具有最大吸收特性的吸波纤维。如日本碳公司生产的低体积电阻率牌号为 LVR 级的 NL - 500 纤维，其电阻率在 0.5 ~ 5.0 Ω·cm；而高体积电阻率牌号为 HVR 级的NL - 400 纤维，其电阻率在 $10^6 \sim 10^7\ \Omega\cdot cm$，是良好的雷达波透波纤维，同时又具备优异的力学性能，是一种极佳的功能型结构复合材料增强体（详见表 2.3-5）。吸波材料的发展趋势之一是材料形态上低维化，材料组成上的复合化，对 SiC 纤维进行改性，可以使之适用于结构吸波材料的需求。

① 异形截面 SiC 纤维 大家知道碳纤维的电阻率约为 $10^{-2}\ \Omega\cdot cm$，是雷达波的反射材料，而当改变碳纤维的横截面的形状和大小时可以达到控制碳纤维的电导率使之具有吸波特性。中国为改善 SiC 纤维的性能、进一步拓展其功能性，利用聚碳硅烷熔融纺丝改变喷丝嘴的结构形状制备了异型截面纤维，进行了较系统的研究。结果表明同当量直径的纤维，三叶形截面的拉伸强度比圆形截面约提高 30%，且其拉伸强度随直径的增大而降低的趋势也比圆形截面要慢。

采用矩形波导法测定试样在 X 波段的复数介电常数和磁导率（表 2.3-7），可以看出三叶形截面纤维的 ε'、μ'、μ'' 与圆形截面纤维基本相当，但烧成温度为 1 100℃和1 250℃时，三叶形 SiC 纤维的 ε''值却明显增大约为圆形纤维的 30 ~ 60 倍，从阻抗匹配角度来看，增大材料的 ε''，减少 ε'可以增加材料的介电损耗，对制备吸波材料无疑是有利的。将制备的三叶形 SiC 纤维正交铺排（二层）制成 180 mm × 180 mm × 4 mm 板材式样的复合材料，其反射衰减曲线如图 2.3-1 所示。

表 2.3-7 三叶形 SiC 纤维的电磁参数（测试频率 10 GHz）

烧成温度/℃	ε'	ε''	μ'	μ''
800	3.06	0.17	1.03	0.05
900	3.47	0.11	1.04	0.01
1 000	4.02	1.78	0.94	0.09
1 100	4.87	8.96	1.03	0.00
1 250	5.04	4.69	0.87	0.04
NL202 对照（圆形）	3 ~ 5	0 ~ 0.15	0.98 ~ 1.03	0 ~ 0.5

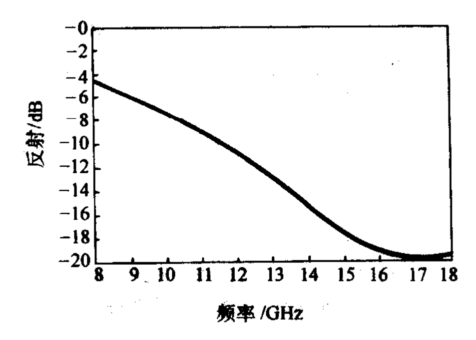


图 2.3-1 三叶形 SiC 纤维增强复合材料的反射衰减曲线

可以看出该复合材料在 11.6 ~ 18.0 GHz 范围内，反射衰减 < - 10 dB，其中 13.9 ~ 18.0 GHz 范围内，反射衰减 < - 15 dB，最大反射衰减为 - 19.8 dB（17.2 GHz）。可见三叶形截面 SiC 纤维在 8 ~ 18 GHz 范围内表现出良好的吸波性能。

② 掺混型 SiC 纤维 在 SiC 纤维中掺入导电金属异元素，调节其加入量，使之熔纺成先驱丝，再经高温处理，达到调整 SiC 纤维的电阻率且保持较高的力学性能的目的，以满足吸波结构对吸波纤维的需求。中国在研究先驱体法制备 SiC 纤维的同时，采用大功率超声波将平均粒径为 30 ~ 50 nm 的超细金属（Fe、Co、Ni、Ti）粉分别分散到聚碳硅烷中，通过熔融纺丝、不熔化处理、烧结制备出具有良好力学性能的电阻率连续可调的掺混型 SiC 纤维。研究结果表明，随掺混的金属微粉量的增加，所获得的 SiC 纤维的拉伸强度下降，电阻率下降，其结果见图 2.3-2、图 2.3-3 及表 2.3-8。

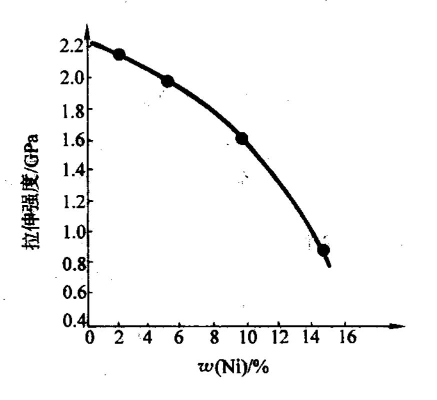


图 2.3-2 掺混 SiC 纤维拉伸强度与 Ni 含量的关系

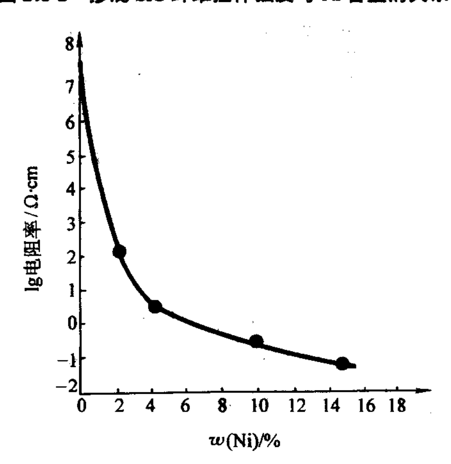


图 2.3-3 掺混 SiC 纤维的电阻率与 Ni 含量的关系

表 2.3-8 纳米 Fe、Co、Ni、Ti 粉掺入量对掺混型 SiC 纤维性能的影响

掺入量	w（Fe）/%						w（Ni）/%		
	0	1.0	2.0	3.0	5.0	10.0	2.0	5.0	10.0
拉伸强度/GPa	2.26	1.92	1.82	1.80	1.65	1.08	2.16	1.95	1.65
电阻率/Ω·cm	7 106	730	82.7	10.44	0.84	0.29	1.1		

掺入量	w（Co）/%					w（Ti）/%			
	1.0	2.0	3.0	5.0	10.0	10.0	20.0	30.0	50.0
拉伸强度/GPa	1.92	1.76	1.72	1.55	1.18	1.92	1.75	1.55	1.32
电阻率/Ω·cm	5 220	516.5	107.4	15.4	1.58	13 500	2 407	214.6	26.4

当聚碳硅烷中加入纳米 Fe 粉后，获得的掺混型 SiC 纤维的电阻率急剧下降，只需要在聚碳硅烷加入约 1% ~ 5%

（质量分数）Fe量就可以获得电阻率达到10^0～10^3 Ω·cm范围内的SiC纤维，且纤维仍能保持较高的拉伸强度，研究结果见表2.3-8。将含Fe量（质量分数）分别为1.2%、3.0%的聚碳硅烷制备的SiC纤维分别与一定量的环氧树脂复合，再叠合成总厚度为6 mm的三层层合板材，在8.0～12.4 GHz范围内的衰减曲线见图2.3-4。

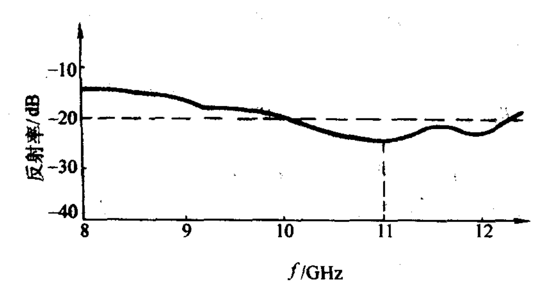


图2.3-4　三层结构吸波材料的微波吸收特性

从图2.3-4可以看出，掺混型SiC纤维经过阻抗匹配设计与环氧树脂的复合材料在8～12.4 GHz范围内反射衰减达－14 dB以上，最大可达－25.1 dB，小于－20 dB带宽约2.2 GHz，这表明掺混的SiC纤维由于具有磁性，可以作为一种微波吸收剂。另外，还可通过化学反应将Ti、Zr等元素引入到纤维中，可以同时获得低电阻率、而力学性能较高的SiC纤维。日本宇部兴产公司已开发出不同用途的Tyranno系列纤维，并已商品化，其品牌及特性见表2.3-9。但具体工艺过程和Ti、Zr等元素含量均未公开。

表2.3-9　Tyranno系列纤维品牌及特性

品牌	直径/μm	拉伸强度/GPa	弹性模量/GPa	密度/g·cm^{-3}	电阻率/Ω·cm	线胀系数/10^{-6} K^{-1}
Tyranno	8～10	3.0～3.3	180～200	2.3～2.4	105～104	3.1
A	8～7	3.0	170	2.29	10^6	3.1
D（s）	8～10	3.3	180	2.35	10^3	3.1
E	8～10	3.3	180	2.35	10^2	3.1
F	8～10	3.3	180	2.40	10^1	3.1
G	8～10	3.3	180	2.40	10^0	3.1
LoxM	8～10	3.3	187～180	2.48	30	3.1
LoxE	8～10	3.4	206	2.55	0.8	3.1
ZE①	8～10	3.5	233	2.55	0.3	—

①　含锆的SiC纤维。

同时中国又采用聚碳硅烷与烷氧基钛化学反应，研究不同Ti含量的SiC纤维与其电阻率的关系，获得的掺混型SiC纤维的特性见表2.3-10。通过研究表明材料的化学组成、结构与电性能有直接关系。随着纤维钛含量的增加，电阻率下降，纤维仍保持较高的拉伸强度。

表2.3-10　不同钛含量对掺混型SiC纤维性能的影响

样品	Ti含量（质量分数）/%	电阻率/Ω·cm	拉伸强度/GPa
SiC	0	1.0×10^6	1.97
Si-Ti-C-O-1	1.35	1.96×10^5	1.83
Si-Ti-C-O-2	3.5	4.35×10^3	1.84
Si-Ti-C-O-3	4.0	2.98×10^3	1.79

类似的方法，将导电性元素碳掺混到SiC纤维中来调节SiC纤维电阻率。采用聚碳硅烷与沥青共混的方法得到的电阻率可调的SiC-C纤维。但由于共混聚合物易产生相分离，先驱体的纺丝性能差，难以获得较细直径的纤维。故获得的SiC纤维电阻率在10^0～10^4 Ω·cm范围内可调，但纤维的拉伸强度仅在1.0～1.2 GPa。难以适用于结构吸波材料的增强体。但是用聚硅烷与聚氯乙烯共裂解的方法，由于聚硅烷裂解生成含有Si－H键的聚碳硅烷，其与聚氯乙烯热解形成具有双键的稠环、芳烃实现硅氢键加成反应，形成分子水平的富碳结构的先驱体，大大改善了其纺丝性能，从而可以获得较高拉伸强度、电阻率可调的掺碳SiC纤维，其性能如表2.3-11所示。

表2.3-11　掺碳SiC纤维的性能

样品	元素组成（质量分数）/%			拉伸强度/GPa	电阻率/Ω·cm
	Si	C	O		
SiC纤维	40	31.6	28.3	1.50	10^6
SiC－P5	46.2	40.8	12.9	1.71	35.2
SiC－P10	45.1	43.3	11.6	1.45	31.8
SiC－P30	42.9	42.1	11.8	0.87	25.8

可以看出SiC纤维的电阻率大大下降，当添加聚氯乙烯为5%（质量分数）时，电阻率达到目的要求且纤维的拉伸强度比相同条件下制得的未添加聚氯乙烯的SiC纤维略有提高。

中国研究改善SiC纤维电性能的另一思路是将碳纤维的电阻率提高，使之满足吸波材料的要求。利用聚碳硅烷可溶特性，以黏胶丝或天然高纤维素纤维如柠麻作为先驱丝，经预处理后，用聚碳硅烷的溶液进行纤维吸附涂层，并预氧化，然后高温处理制得SiC－C纤维复合纤维。同时采用有机多元胺和表面活性剂组成的阻燃剂，促进了黏胶丝的热解并提高碳的收率，使之达到35%～38%（质量分数）。获得的黏胶基碳纤维的拉伸强度达到1.8 GPa，处于国内领先水平，同时SiC－C复合纤维可以用聚碳硅烷吸附涂层来调节最终纤维的电阻率和电磁参数，可以作为结构功能复合材料增强纤维和雷达波吸收剂用。图2.3-5为经聚碳硅烷溶液处理后的黏胶基碳纤维的雷达波吸收图。从图中可见，SiC－C纤维在较宽频率下有较好的吸波性能。

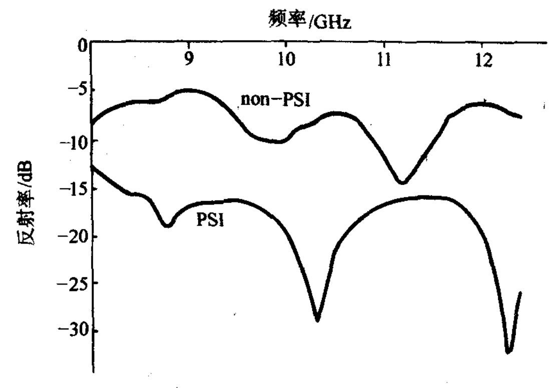


图2.3-5　经聚碳硅烷溶液处理前后的黏胶基碳纤维的雷达波吸收图

3　氮化硼（BN）纤维

BN纤维是一种质地柔软、白色丝光状的多晶无机纤维，是无机耐热的品种之一。有BN复合纤维和纯BN纤维之分。

前者是采用CVD法以硼烷、氨、氯化硼等为反应混合气体，在炽热的W丝上经化学反应后沉积而成的连续BN纤维；后者常以B_2O_3为原料，经熔融纺丝成B_2O_3纤维，并在较低温度下在氨气介质中加热，使B_2O_3与NH_3反应形成硼胺中间化合物，再将这种晶型不稳定的纤维在张力下进一步在NH_3或NH_3与氮气的混合气氛中加热到1 800℃即转化成BN纤维。氮化硼纤维具有优越的绝热和耐高温性能、优良的电绝缘性、耐腐蚀性和介电性能及易编织特性等，还具有防核辐射、防化学腐蚀、防红外线的作用。用作陶瓷基复合材料的补强剂，可以增加韧性、提高抗热冲击性。已应用于微波窗部件、水平连铸技术中的分离环、通信卫星用电池的隔膜等。例如BN纤维补强的石英已获得导弹防热环形天线窗部件，可满足空间环境的要求，是导弹微波窗材料的首选材料，并已获得应用。BN纤维补强Si_3N_4能耐1 600℃左右的不锈钢和碳钢的侵蚀，实验证明这种材料可以经受巨大的温差所产生的热冲击。BN纤维能经受40%的KOH溶液的长期侵蚀，作为碱性电池、高能电池隔膜材料，具有耐高温、耐腐蚀、耐氧化银的迁移、透气性好，具有一定的电液保持能力，是一种电池隔膜材料。同时BN纤维与石墨结构类似，具有高温润滑性，是一种较理想的润滑材料；BN纤维具有吸收中子的能力，并能抵抗紫外线、宇宙线的照射与辐射，可用作防护服材料。由于BN纤维的化学稳定性，可以制成BN纤维纸、毡等制品，用于化学物质过滤，气体过滤等方面的应用。

表2.3-12 典型BN纤维的性能

性能	美国			中国
	定长BN纤维	连续BN纤维	高强高模BN纤维	定长BN纤维
直径/μm	4~6	5.19	6	4~6
拉伸强度/MPa	350~870	302	830~1 400	350~800
弹性模量/GPa	28~84	35.7	210	18~120
密度/g·cm^{-3}	1.4~1.9	1.8	1.8~1.9	1.4~1.8
断裂伸长率/%	2~3	1	—	2~3

美国是最先研究BN纤维的国家，处于世界领先地位，前苏联、日本等国也进行了系统的研究，典型的BN纤维的性能如表2.3-12所示。美国在1966年由金刚砂公司的超热材料研究所首先研究成功BN纤维，1978年研究成功高强度、高模量的BN连续纤维，同时还开发了BN纤维的各种制品如纸、毡、板等。中国在1976年首先以B_2O_3纤维用化学转化的方法开展了这方面的研究，并系统地进行了提高BN纤维性能的基础研究，找出了高性能BN纤维微观结构的理想模式和提高性能的途径。终于在1993年获得单丝拉伸强度为800 MPa，弹性模量50 GPa，纤维直径4~6 μm，纤维氮含量为96*wt*%，连续长度大于1 m的BN纤维。国际上进入20世纪90年代后采用先驱体法制造BN纤维的研究相继出现，它克服了化学转化法在氮化过程中发生复杂的固-气相反应和难以制得均质的高性能BN纤维的缺点。先驱体法是先合成分子结构稳定聚合物先驱体，通过纺丝、热处理可以制得理想结构的BN纤维，从而可以使所得的纤维力学性能和耐热性能大幅度提高。目前已获得的拉伸强度在1 000 MPa以上的BN纤维可以用作复合材料的增强体。中国一些单位先后开展了这一领域的研究，在先驱体合成方面取得了一些结果，但尚未获得理想的BN纤维，仍处于研制的初期阶段。

4 硼纤维

硼纤维是高性能复合材料重要的增强纤维品种之一，是用化学气相沉积法使硼（B）沉积在W丝或碳纤维状芯材上制得的直径为100~200 μm的连续单丝。常用的W丝芯材直径为3.5~50 μm，在沉积过程中温度为1 120~1 200℃时，硼扩散渗入W的核心，比W向外扩散的速度快得多。W芯转变为各种硼化钨如WB、W_2B_5和WB_4等。此阶段仅有少量的硼沉积。当温度为1 200~1 300℃时，硼的沉积速度加快，最后得到所需直径的B纤维。由于在沉积过程中W芯受到压应力，在最初的沉积层中存在拉应力，使B纤维存在辐射状裂纹。为避免在与金属复合时发生不良的界面反应和微裂纹的进一步扩展，常在沉积的后期设有涂覆室，通入BCl_3、CH_4及H_2，发生反应生成碳化硼（B_4C）沉积于纤维表面。一般涂层厚度为3 μm。类似的方法也可制得SiC涂层的B纤维，商品名为“BoSiC”。涂层对纤维有良好的保护作用。

硼纤维最突出的优点是力学性能高（拉伸强度为3.5 GPa，弹性模量为400 GPa），密度低（2.5 g/cm^3），成熟的制备工艺，合理的价格是硼纤维得以发展的最本质的原因。另外硼纤维抗弯曲性能好，相应压缩强度高（6.9 GPa），是其拉伸强度的2倍。在空气中500℃热处理1 h，其拉伸强度变化不大，但超过500℃的高温，其拉伸强度则会大幅度下降。硼纤维主要应用于航空、航天技术中，对重量和刚度要求较高的金属基、聚合物基复合材料，尤其是作为技术成熟的铝基复合材料的增强纤维，已成功获得应用。采用硼纤维与环氧树脂带材对飞机金属机体的修补以及体育及娱乐用品如高尔夫球杆、滑雪板等。

美国是最早、最主要的对硼纤维及其复合材料进行研究与开发的国家。在20世纪60年代中期，美国AVCO公司由CVD法在移动的W丝或碳丝用氢气还原三氯化硼制得直径在100~200 μm的连续硼纤维。1956年Textron公司制得了高强度、高模量、低密度的连续硼纤维。日本真空冶金公司也于1985年7月开发此产品并制得世界上最高拉伸强度（5.2 GPa）的硼纤维，并建成60 kg/月的中试工厂。前苏联和法国也相继开展了研究并已具备较高的研究水平。中国自20世纪70年代初开始实验室研究，目前已建成了五条垂直装置的试验生产线，研究水平和纤维质量与国际研究水平比较接近。硼纤维的典型特性如表2.3-13所示。其性能与纤维直径有关。

表2.3-13 硼纤维的典型特性

性能	B						BorSiC			
	B/W			B/C			BorSiC/W		BorSiC/C	
直径/μm	102	142	203	102	142	203	107	147	107	147
密度/g·cm^{-3}	2.31	2.31	2.30	2.29	2.29	2.29	2.32	2.32	2.31	2.31
拉伸强度/GPa	3.24~3.51	3.24~3.51	3.30~3.50	3.10~3.10	3.17	3.24	3.24	3.17	3.17	
弹性模量/GPa	378~400	378~400	378~400	345~358	345~358	345~365	378~400	378~400	351~365	351~365

编写：冯春祥（国防科技大学）
楚增勇（国防科技大学）

第 4 章　聚芳酰胺纤维

聚芳酰胺纤维是芳香族酰胺纤维的总称。高聚物的制备方法有：以对氨基甲酰氯盐酸或间氨基苯甲酰氯盐酸或对亚硫酰胺基苯甲酰氯为原料，在含氯化锂的有机极性溶剂中，经低温溶液缩聚而得。常用溶剂有二甲基乙酰胺。另外，以吡啶的 *N*-磷酸盐为催化剂，在含氯化锂的有机极性溶剂中，由对氨基苯甲酸直接缩聚而得。将所得高聚物溶液直接纺丝或将高聚物沉淀、分离，制成粉末高聚物后，再溶于含有氯化锂的酰胺系列如二甲基乙酰胺中，配成各向异性纺丝液，再经干法纺丝、湿法纺丝或干湿法纺丝。经水洗、干燥后，在 500～600℃热管中张力下热处理即得聚芳酰胺纤维。

聚芳酰胺纤维是一种轻质高强度的、用途日益广泛的高性能有机纤维，是聚合物基复合材料的增强体，并且能对脆性有明显的增韧作用。具有代表性聚对苯二甲酰对苯二胺纤维，其商品有凯芙拉（Kevlar），荷兰阿克苏诺贝乐公司生产的 Twaron，日本帝人的 Technora 纤维，中国称之为芳纶。其价格比碳纤维便宜。聚芳酰胺纤维在 20 世纪 70 年代由美国的杜邦公司率先产业化后，各国均围绕进一步提高纤维性能、改造工艺技术和生产效率，以适应市场需求进行研究工作，并开发出系列产品和深加工制品。纤维主要用于增强聚合物树脂、橡胶、水泥和金属等。聚芳酰胺纤维其中一种对位芳酰胺具有极高的热稳定性，一般难熔融，因此通常将其溶解在亲核性溶剂中（包括 100%硫酸或含亲核性盐的酰胺溶剂）配成纺丝溶液并形成液晶体系，纺丝后加热处理实现自取向，获得高强度、高模量纤维。对位芳纶真正实现产业化是在 20 世纪 80 年代，美国杜邦公司和前苏联全苏人造纤维科学研究院，在对位芳纶成为应用方面作出了各自的贡献。芳纶纤维一般分高强型（拉伸强度高达 3.0～5.5 GPa，弹性模量为 60～90 GPa），主要用于高强度中硬度纺织材料和弹性复合材料（如轮胎及工业用橡胶制品等）；高模型（弹性模量为 100～170 GPa），主要用于高强度高硬度纺织材料和硬质结构复合材料。世界上主要生产对位芳纶的国家、牌号及纤维的类型如表 2.4-1 所示。

表 2.4-1　世界主要对位芳纶纤维的牌号

生产国	牌号	组成	纤维类型
美国杜邦公司	Kevlar	聚对苯二甲酰对苯二胺	高模高强
荷兰阿克苏·诺贝乐公司	Twaron	聚对苯二甲酰对苯二胺	高模高强
俄罗斯合成纤维研究院	Terlon	聚对苯二甲酰对苯二胺类聚合物	高模高强
俄罗斯合成纤维研究院	SVM	对位芳香族杂环聚酰胺	高模
俄罗斯合成纤维研究院	Armos	对位芳香族杂环聚酰胺	高模
日本帝人有限公司	Technora	聚－（对苯二甲酸）－3，4－二苯醚对苯二胺	高强

对位芳纶的超分子微细结构以其高取向度为特征，具有排列规整的长链，使纤维中承受拉伸负荷的分子链比例高、分子链彼此长度差异小，因而具有优异的机械性能。表 2.4-2 为主要对位芳纶结构特征。其统计链段长度为 20～50 nm，并且拥有大量的极性基团。使该纤维具有较高的链内原子间结合和分子界面能，较多的极性基团和分子链刚性结构，赋于纤维较高的玻璃转变温度和较高的热稳定性。同时纤维宏观结构的结构均一性、结构缺陷少是纤维具有很好的力学性能的原因之一。

表 2.4-2　对位芳香族聚酰胺纤维的结构特征

芳纶	分子水平	超分子水平	显微水平
Kevlar Twaron Terlon	PPTA 共聚物统计链段长度 30～50 nm，极性基团：CONH	原纤：伸展链三维晶体结构；高度取向承载分子链比例 0.5～0.7	横截面：均质，圆形
SVM	杂环芳香族聚酰胺，统计链段长度 20～40 nm，极性基团：CONH 和—N—	原纤：伸展链一维晶体结构；高度取向承载分子链比例 0.5～0.7	横截面：均质，圆形
Armos	杂环芳香族聚酰胺共聚物，统计链段长度 20～40 nm，极性基团：CONH 和—N—	原纤：伸展链三维晶体结构；高度取向承载分子链比例 0.5～0.7	横截面：均质，圆形

表 2.4-3 及表 2.4-4 分别为目前世界上最主要的对位芳纶的力学性能及热学性能。Armos 及纱线已被认为目前对位芳纶最佳的一种。

表 2.4-3　最有代表性对位芳纶的力学性能

芳纶（纱线）	密度 $/g\cdot cm^{-3}$	拉伸强度/GPa	弹性模量/GPa	断裂伸长率/%	标准回潮率/%
高模型 Kevlar，Twaron，Terlon	1.44	3.0～3.5	120～170	2.5～3.0	2.0～3.0
高强型 Kevlar，Twaron，Terlon，Technora	1.44	3.0～3.5	60～90	3.0～4.5	3.0～3.0
高模量 SVM	1.43	4.2～4.5	125～150	3.0～3.5	3.5～4.0
高模量 Armos	1.43	4.5～5.5	130～160	3.5～4.0	3.0～3.5

表 2.4-4　对位芳纶的热学性能

芳纶	玻璃化温度/℃	加工极限温度/℃	裂解温度/℃	燃烧温度/℃	自燃温度/℃	极限氧指数（O_2±7%）
Terlon，Kevlar，Twaron	345～360	250～270	450～550	450～500	500～600	27～30
SVM，Armos	270～280	300～330	550～600	500～600	550～650	37～43

美国杜邦公司生产的对位芳酰胺纤维注册商标为 Kevlar 系列。Kevlar 纤维第一代产品有 RI 型、29 型和 49 型，第二代产品 KevlarHX 系列纱有高粘接型 Ha、高强型 Ht（129）、原液着色型 Hc（100）、高性能中模型 Hp（68）、高模型 Hm（149）和高伸长型 He（119）等，其典型的物理性能如表 2.4-5 所示。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

表 2.4-5 各种 Kevlar 纤维的物理性能

性能	Kevlar RI Kevlar29	Kevlar Ht (129)	Kevlar He (119)	Kevlar HP (68)	Kevlar 49	Kevlar Hm (149)
韧性/$CN \cdot Tex^{-1}$	205	235	205	205	205	170
拉伸强度/GPa	2.90	3.32	2.90	2.90	2.90	2.40
弹性模量/GPa	60	75	45	90	120	160
断裂伸长率/%	3.6	3.6	4.5	3.1	1.9	1.5
吸水率/%	7	7	7	4.2	3.5	1.2
密度/$g \cdot cm^{-3}$	1.44	1.44	1.44	1.44	1.45	1.47
分解温度/℃	约500	约500	约500	约500	约500	约500

中国芳纶纤维的研究从20世纪70年代开始，小试产品性能某些已达到Kevlar49的水平，目前靠自己的技术已建成200 t/a的间位芳酰胺纤维装置。中国生产的芳纶纤维有芳纶Ⅰ和芳纶Ⅱ，芳纶Ⅱ有四种型号。其性能与型号如表2.4-6，虽然芳纶Ⅱ拉伸强度高于芳纶Ⅰ，但弹性模量比芳纶Ⅰ要低。芳纶Ⅰ在高温下的强度保持率高，即热老化性能好，作为复合材料的增强体很有利。

此外，芳纶纤维除上述的连续纤维，还有短切纤维、短切纱、浆粕料等产品。如KevlarT970短切纤维和KevlarT979、KevlarT982、KevlarT953浆粕料。Twaron1070、Twaron1072、Twaron1075和Twaron1077短切纤维和Twaron1095浆粕料等。

表 2.4-6 中国芳纶纤维的牌号及主要性能

性能	芳纶Ⅰ		芳纶Ⅱ①					
	原丝	热处理丝	原丝	热处理丝	普通型	高伸长型	中强高模	高强高模
密度/$g \cdot cm^{-3}$	1.42	1.46	1.44	1.45	—	—	—	—
拉伸强度/$cN \cdot dtex^{-1}$	8.8～10.1	16.0～17.7	19.5～21.2	19.5～21.2	17.7～19.4	≥15.9	17.7～19.4	19.4～21.1
初始模量/$cN \cdot dtex^{-1}$	340～400	903～1 062	354～400	624～703	423	—	618～706	618～706
断裂伸长率/%	5.5～6.5	1.5～2.0	3.5～5.5	2.5～3.5	3.5～3.6	≥6	2.5～3.5	2.5～3.5

① 芳纶Ⅱ有四种型号：Ⅱ－1型为普通型；Ⅱ－2型为高伸长型；Ⅱ－3型为中强高模型；Ⅱ－4为高强高模型。

芳纶纤维的开发应用主要在航天、航空、石油、建材、交通、运输和公安部门，特别在固体火箭发动机壳体、防弹衣、轮胎、缆索和石棉代用品等方面。由于芳纶纤维的比强度、比模量明显优于高强S－994玻璃纤维，芳纶发动机壳体比玻璃增强环氧树脂的壳体容器特性系数 pV/W（p 为容器爆破压力，V 为容器容积，W 为容器质量）提高30%以上。使固体发动机的关键指标质量比突破0.92，大幅度增加导弹的射程。芳纶/环氧树脂复合材料还大量应用于制造先进的飞机，其应用部位有发动机仓、中央发动机整流罩、机翼与机身整流罩等飞机部件。此外，飞机高压轮油胶管也大量使用芳纶纤维。它是一种极有前途的重要的航空材料。还应用于船舶上制造战舰及航空母舰的防护装甲以及用于建造声纳导流罩等。

芳纶Ⅱ增强水泥，目标是代替钢筋或与少量钢筋并用，适用于海洋等严重的恶劣环境。用作外墙材料，其拉伸强度是普通水泥的5～10倍。芳纶纤维还可以制造软质防弹背心，火车闸瓦和密封填料等。

除对位芳酰胺纤维外，还有芳纶共聚纤维。采用新的二胺或第三单体合成新的芳纶是提高芳纶纤维性能的重要途径。目前主要有日本帝人公司的Technora和俄罗斯的SVM及Armos纤维。俄罗斯主要芳纶纤维的性能如表2.4-7所示。

表 2.4-7 俄罗斯三种芳纶的主要性能

纤维牌号	每束丝数 /10^3	弹性模量 /GPa	极限拉伸强度 /GPa	断裂伸长率 /%	密度 /$g \cdot cm^{-3}$	单位长度质量 /$g \cdot km^{-1}$	玻璃化温度 /℃	热导率 /$W \cdot (m \cdot K)^{-1}$	吸湿率 /%
Terlon	40	98～147	2.94～3.5	2～4	1.45	6	345～400	0.04～0.65	2.0～3.5
SVM	70	122～132	3.72～4.12	3.5～4.5	1.42	14.3	230～250	0.045	4～7
Armos	50	142～147	4.5～5.2	3～3.5	1.45	14.3	160～520	—	3.5～5.0

编写：冯春祥（国防科技大学）
楚增勇（国防科技大学）

第 5 章　聚芳酯纤维

聚芳酯纤维实际上是芳香族聚酯共聚纤维。因为单纯由对苯二甲酸或其酯类与对苯二酚缩聚得到的芳香族聚酯，成丝性不好，难以纺成高性能增强纤维。共聚组分的选择目的是寻找相对廉价、能保持高强度、高模量、共聚物熔点相对较低、易纺成纤维的最佳组分和配比。目前国际上聚芳酯纤维的商品名主要有维克特兰（Vectron）和爱克诺乐（Ekonol）。它们是由全芳族共聚聚酯纺成的纤维。首先由美国金刚砂公司与日本住友公司共同开发产业化的“Ekonol”纤维，其化学结构为：

它具有高强度、高模量，但制造成本高，限制进一步的发展。目前只有日本可乐顾公司独家于 1990 年投产的商品名为“Vectron”的聚芳酯纤维，其结构式为：

产量约为 1 000 t/a。聚芳酯纤维最突出的性能是强度和模量与对位芳纶（PPTA）处于同一水平，但在湿态下强度保持率为 100%，吸湿性为零，蠕变及干湿态熟化处理后的收缩率皆为零，在干热和湿热处理后的强度优于 PPTA 纤维。纤维的耐磨性、耐切割性、耐溶剂和耐酸碱性、振动能吸收性和耐冲击周期性优于 PPTA 纤维。同时还具有自燃性、燃烧时不熔滴、耐候性与 PPTA 相似。两种聚芳酯纤维的单丝和复丝性能指标示于表 2.5-1 及表 2.5-2 中。

聚芳酯纤维几乎不吸水，尺寸稳定性良好，当用于增强

表 2.5-1　两种聚芳酯纤维与 PPTA 纤维单丝性能对比

纤维品牌	密度 /g·cm^{-3}	分解温度 /℃	吸湿率 /%	COI /%	拉伸强度 /GPa	断裂伸长率 /%	初始弹性模量 /GPa
Vectron HT	1.41	>400	0	37	3.61	3.8	833
Vectron HM	1.42	>400	0	—	—	3.5	—
PPTA 普通	1.44	>400	4.9	42	3.72	3.6	788
PPTA HM	1.45	>400	44.3	39	3.20	3.0	1 228
Ekonol	1.40	—	—	—	3.83	2.6	968

表 2.5-2　Vectron 与 PPTA 纤维复丝性能对比

纤维品牌	纤度/长丝数 /dtex·根$^{-1}$	拉伸强度 /GPa	断裂伸长率 /%	初始弹性模量/GPa	烧结强度 /N·dtex^{-1}
Vectron HT	1 667/300	3.23	3.8	746	6.0
Vectron HM	1 667/300	2.90	3.5	1 043	—
PPTA 普通	1 667/300	2.67	3.9	709	6.2
PPTA HM	1 578/1 000	2.69	2.7	1 121	5.7

橡胶和聚合物时，其界面黏结性和耐疲劳性稍差。目前已有产品为喇叭纸盆、网球拍、乒乓球拍、头盔和管道等，主要利用其高模量、高冲击吸收能和振动衰减性。表 2.5-3 为聚芳酯纤维的类型和用途。迄今为止，中国尚未见这类纤维的制备和性能的报道。作为高性能复合材料的增强体的重要品种之一，很多性能优于对位芳纶纤维，价格又较低，值得重视并扩大其应用研究。

表 2.5-3　聚芳酯纤维 Vectron 的类型和用途

种　类	类　型	结　构	用　途
长丝纱 HT	T-101	8333/1667/1111/556/278~28（dtex）	一般工业用品
长丝纱 HM	T-117	1667（dtex）	绳索，帘子线，张力元件
长丝纱 HM	T-150	1667/556/278-28（dtex）	吊带，钓鱼线，缝合线
长丝纱 NT	T-155	1111（dtex）	张力元件
初纺纱	AP	10/20（支）	防护服，手套，围裙
芯鞘纱	CY	3.7/7.4（支）	钓鱼线
短切纤维	CF	1/3/6（mm）	先进复合材料
浆粕	HP	1~3（mm）	石棉代用品
浆粕	NP	1~3（mm）	合成纸，喇叭纸盆
织物	—	—	先进复合材料，一般工业用品
预浸料	—	UD 布	先进复合材料

编写：冯春祥（国防科技大学）
楚增勇（国防科技大学）

第6章　有机杂环类纤维

虽然聚芳酰胺纤维已被应用于航天航空工业的结构材料、防弹材料、汽车的结构材料和特种轮胎的帘子线等。但该品种纤维有一个明显的弱点，即分子链中存在易热氧化、易水解的酰胺键，其环境稳定性差，因而不能完全满足现代航天、航空等高技术领域的要求。近代理论和实践表明，合成棒状芳杂环聚合物，并在液晶相溶液状态下纺丝所获得的纤维，不但纤维的力学性能较芳香族聚酰胺类纤维有所提高，其热稳定性也更接近于有机聚合物晶体的理论极限值。在高分子主链中含有苯并双杂环的对位芳香聚合物如聚苯并噁唑（PBO），聚苯并噻唑（PBT），聚苯并咪唑（PBI）为代表的有机杂环类纤维聚合物家庭的刚性棒状结构的纤维，被认为是新一代新型高分子材料（高强度、高模量及耐高温）纤维的代表。其纤维和制品将在21世纪产业化，且其更新的用途正在被进一步开发出来。表2.6-1为杂环类纤维的典型特性。

表2.6-1　杂环类纤维的特性

纤维类型	分子截面积/nm^2	理论计算弹性模量/GPa	纤维弹性模量/GPa
顺式PBO	0.191 7	730	350
反式PBO	0.192 1	707	—
顺式PBT	0.206 8	580	—
反式PBT	0.206 0	605	300
顺式PBI	0.208 9	630	—
反式PBI	0.209 0	640	—
PPTA	0.202 0	182	125
UHMPE	0.182 0	362	160

1　聚苯并二噁唑（PBO）纤维

PBO纤维的结构在主链中含有苯环及芳杂环组成的刚性棒状分子结构，以及链在液晶态纺丝形成的高度取向的有序结构。它的全名为聚对亚苯基苯并双噁唑纤维增强体，商品名为PBO。是杂环类耐高温阻燃的高强度、高模量纤维。拉伸强度为4.8～6.2 GPa，断裂伸长率为2.4%，弹性模量为280～380 GPa，相对密度为1.56，吸湿率<1%，分解温度670℃，具有蠕变小、耐磨性极好、高温下不熔融等特性。该纤维手感好，非常纤细，可制备不同的形式如连续纤维、精纺细纱、布、缝合织物、短切纤维、浆粕等。其制备方法是采用溶液缩聚，即由对苯二甲酸或对苯二甲酰氯和4,6-二氨基-1,3-间苯二酚盐酸盐聚合而成。常用的溶剂主要有多聚磷酸（PPA）、甲基磺酸（MSA）或N－甲基吡咯烷酮（NMP）。聚合后的溶液特性黏数［η］高达30 dL/g以上。其纺丝方法类似于芳纶，采用液晶相浓溶液的干喷湿纺法，随后将纤维通过水冷凝固定型，酸冲洗、干燥并进行热牵伸处理，以定型微纤维结构，并消除纤维之间的微孔隙，提高纤维的强度和模量。现将PBO纤维与其他纤维性能对比，如表2.6-2所示。

PBO生产有美国和日本东洋纺一道化学的PBO－AS，随后日本东洋纺织公司开发出高性能的PBO纤维，商品名为Zylon和PBO－HM，还有荷兰阿克苏的PBO－M5，杜邦公司的PBO等九种牌号。可以看出PBO纤维最突出的性能是拉伸强度和弹性模量高，约是PPTA纤维的2倍，LOI值高2.6倍。PBO纤维的主要应用有以下几个方面：①高强绳索以及高性能帆布；②高强复合材料，PBO纤维已成为高性能的新一代增强纤维，可以同时满足重量轻、高强度、高模量、耐高温性要求，因此在特种压力容器结构材料、高级体育运动竞技用品等方面已显现出巨大的应用潜力；③防弹抗冲击材料，PBO纤维复合材料抗冲击性能极为优秀，见图2.6-1和图2.6-2。因此在防弹抗冲击吸能材料领域已经得到应用如制造飞机机身、防弹衣、头盔等；④其他特种防护材料，利用其优越的耐热性、阻燃性、耐剪、耐磨等特性可以制造轻质、柔软的光缆保护外套材料、安全手套、耐热毡、特种传送带、灭火皮带、防火服和鞋类等。

表2.6-2　PBO纤维与其他品种纤维性能对比

性　　能	PBI	PBO－AS	PBO－HM	PBO－M5	PBO	PBT	Kevlar49	Kevlar129
密度/$g\cdot cm^{-3}$	1.40	1.54	1.56	1.70	1.57	1.57	1.47	1.45
弹性模量/GPa	5～6	180	280	330	406	373	143	99
拉伸强度/GPa	0.40	5.8	5.8	—	3.4	3.5	2.3	2.4
断裂伸长率/%	30	3.5	2.5	1.2	—	1.3	1.5	3.3
最低氧指数（LOI）	41	68	68	75	—	—	26	26
分解温度/℃	550	650	650	—	650	600	555	555
最高使用温度/℃	—	350	350	—	350	350	250	250

但是PBO纤维虽然具有一系列的优异性能，同时还存在一些不足之处：一是压缩性能差，引起这种现象的原因是PBO纤维的微纤结构是在压应力的作用下产生的缠结带，最终导致纤维的微纤化。改进的方法是在纤维制备过程中消除温度的剧烈变化和采用共聚的方法改善纤维之间的相互作用；另一个原因是PBO纤维与聚合物基体的黏结性能，一般比芳纶还低，从而限制了PBO纤维在高性能复合材料中的应用。常需要对纤维进行表面处理以改善纤维与聚合物基体的界面结合强度。表面处理的研究工作，文献报道较少，主要有等离子体、溶剂表面微纤（溶胀）化、化学接枝与共混等方法。针对PBO纤维的特性，中国采用反应性单体并利用高能射线辐照技术对PBO纤维表面了接枝处理，以改善纤维与环氧树脂基体的界面黏接性能。该方法可实现批量处理且不影响纤维，同时又有接枝反应物覆盖着纤维表面，因此是一种有前途的表面改性与界面增效技术。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

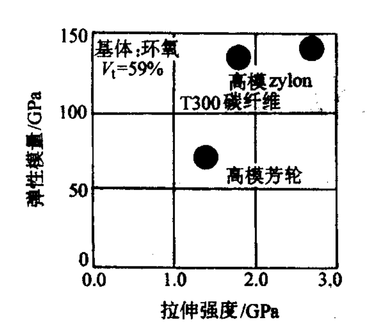


图 2.6-1　PBO/环氧复合材料的力学性能

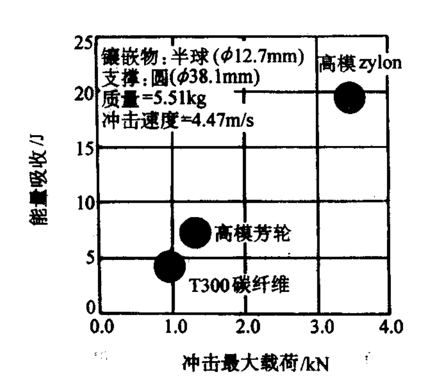


图 2.6-2　PBO复合材料抗冲击性能

改性的PBO纤维仍具有高强度与刚性、极佳的耐氧化性、耐潮湿与耐紫外线性能，特别适合作为高性能复合材料的增强体，制造火箭与发动机等的绝缘部件，也可以用于增强水泥等。纤维具有低蠕变性与良好的耐磨耗性，可用于橡胶补强纤维、耐热与防火消防领域。用改性的PBO纤维增强的复合材料特别适用于飞机、输送机械及电气机械等材料应用。目前对PBO纤维改性的研究和专利甚多，也有不少综合报道。总之，PBO纤维经改性处理后，在力学性能耐热性方面均优于聚酯、尼龙和高强度聚烯烃，已成为高品级的新型合成纤维。有人认为PBO纤维的出现带来了新型有机纤维的革命。中国在开展PBO聚合物合成和一些基础研究以及类似纤维的研制单位较多，但迄今未见批量纤维的生产和纤维性能的报道，需要尽快开发出具有中国知识产权的纤维产品。日本PBO（Zylon）织物特性并与聚芳酰胺纤维性能比较见表2.6-3和表2.6-4。

表 2.6-3　PBO织物与聚芳酰胺织物特性比较

纤维名称	织物	经丝棉支数	纬丝棉支数	经丝密度 /根·cm^{-1}	纬丝密度 /根·cm^{-1}	厚度 /mm	面密度 /g·m^{-2}
Zylon	平织	20S/1	20S/1	33.9	19.7	0.35	170.1
对位聚芳酰胺	平织	20S/1	20S/1	34.3	19.3	0.39	171.4
间位聚芳酰胺	平织	20S/1	20S/1	34.3	20.1	0.40	176.7

表 2.6-4　PBO织物与聚芳酰胺织物力学性能比较

纤维名称	抗裂强度/kN		拉伸强度/N·(3 cm)$^{-1}$		抗拉度/%		破裂强度 /MPa	磨耗强度 /次
	经丝	纬丝	竖	横	竖	横		
Zylon	≥125.4	≥125.4	2.283	1.497	17.0	6.6	≥4.1	441
对位聚芳酰胺	83.3	83.3	1.412	0.998	17.7	5.3	2.4	236
间位聚芳酰胺	68.6	39.2	0.807	0.481	46	29.8	2.1	193

2　聚苯并噻唑（PBT）纤维

在高分子主链中含有苯并噻唑重复单元的耐高温、高模量芳杂环聚合物。简称PBT，它有两种结构形式即反PBT和2，6-PBT两种，如下所示：

反-PBT

2,6-PBT

其中A可为芳香环或脂肪烃，属溶致液晶聚合物，密度1.42～1.60 g/cm^3，不燃；含芳香环的PBT不溶于普通有机溶剂，只溶于多聚磷酸、甲磺酸、氯磺酸和浓硫酸。含脂肪烃的PBT可溶于间甲酚和甲酸。美国空军载重航天实验室（Air Force Wright Aeronautical Laboratories，AFWAL）的报告，对PBT合成研究和加工过程进行了工业化评估，整个PBT合成过程有四步反应，由对苯二胺原料开始，经四步合成出2，5-二胺基-1，4-苯二硫醇二盐酸盐（DABDT），得到的结晶产物在隔绝空气的条件下过滤，立即溶解在脱气水中，再将之溶液转入6 mol/L浓度的大量盐酸中，得到精制的DABDT结晶，再用稀盐酸溶解，用浓盐酸沉淀出大颗粒结晶以便过滤、洗涤、干燥。将DABDT和对苯二甲酸（TA）在多聚磷酸溶液中进行缩聚反应，得到PBT聚合物。经干喷湿纺纺丝和热拉伸获得PBT纤维。其典型力学性能如表2.6-5所示。

PBT纤维之所以具有高性能，除了必要的芳杂环化学结构外，还有其分子链在轴向方向的高度取向，这是直棒状高分子在溶致性液晶态下纺丝成形的结果，从而获得迫近理想结构和性能的纤维。PBT纤维可用于石棉替代物和缆绳，是高性能复合材料的新型增强体。织物用于防弹服、航天领域中的火箭发动机壳体、太阳能阵列、压力阀和空间结构架，是未来的宇航材料。中国曾进行合成工艺的基础研究和工艺与性能的研究，由于合成工艺复杂，溶剂成本高，限制了PBT纤维的发展和应用。

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

表 2.6-5　几种纤维典型的力学性能

纤维品种	弹性模量 /GPa	拉伸强度 /GPa	断裂伸长率 /%	密度 /g·cm⁻³
PET	5~12	1	10~16	1.38
Nylon	5	1	18	1.14
Glass	55	3.5	4	2.55
Steel	180~200	2~3	2~3	7.9
Kevlar29	60	3.7	3~4	1.44
Kevlar49	120	4.1	2.5	1.44
PBT	250	2.4	1.5	1.50

3　聚苯并咪唑（PBI）纤维

聚苯并咪唑纤维是一种具有耐高温和阻燃性能的合成纤维品种之一，商品名为 PBI 和托基纶（Togylon），其主链中含有芳杂环链节，其结构为：

PBI纤维有复丝和短纤维两种，其纤度分别为 11~200 tex和 0.12~0.44 tex，断裂强度分别为 300~500 MPa 和 250~400 MPa，断裂伸长率各为 15%~20%和 20%~30%，纤维的弹性模量为 18 GPa，密度为 1.43 g/cm^3，结节强度 80%，扣环强度 90%~100%，沸水收缩率 2%，在 300℃、400℃和 500℃空气中的收缩分别为 0.1%、5%和 8%，极限氧指数（LOI）为 46，吸湿率为 13%~14%，在火焰中不燃也不熔融，稳定性好，在 560℃不冒烟，有较好的耐化学药品性，织物具有穿着舒适性，是很好的消防阻燃服，即使碳化后仍保持柔软绝缘性。主要用途有消防服、炼钢服、焊工服、宇宙服、军服、防护手套、围裙、阻燃装饰品、高温滤带和阻燃复合材料增强纤维，高性能缝线材料及石棉代用品和缆绳等。高聚物的制备方法主要有真空法：即将间苯二甲酸苯酯（DPIP）和 3，3－二氨基联苯胺（DBA）熔融缩聚得到预聚体，然后在真空中通过固相聚合，制得高相对分子质量的聚合物；另一种方法是两级熔融缩聚法，将 DBA 与 DPIP 在氮气保护下反应后得到特性黏数为 0.72~1.0 dL/g 的高聚物，再进一步提高反应温度熔融缩聚，得到高相对分子质量的聚合物。将聚合物采用干法纺丝或湿法纺丝，纤维成形后，先在烘箱中干燥，再拉伸热应力松弛等制得纤维，纤维呈金色。该纤维已用作宇宙飞船重返地球时的膨胀结构件、登月服，此外制成中空纤维具有耐压性、半透性及耐热性，可作为海水淡化的反渗透膜等，是用途广泛的一种纤维。

编写：冯春祥（国防科技大学）
楚增勇（国防科技大学）

第 7 章　超高分子量聚乙烯纤维

超高分子量聚乙烯纤维是以重均分子量大于 10^6 的粉体超高分子量聚乙烯（UHMWPE）为原料，采用凝胶纺丝方法，再加上超倍拉伸技术制得的纤维。凝胶纺丝法兼具熔融纺丝和干法纺丝的特点，是高分子量聚合物经凝胶状态使大分子链充分解缠而达到高强度、高模量纤维的纺丝方法的总称。

20 世纪 80 年代以来，西方国家研制出了 UHMWPE 纤维，其弹性模量达到 120 GPa，拉伸强度达到 4 GPa 左右，而且密度却小于 1.0 g/cm³。由于其原料价廉，对发展轻型高强度、高模量的新型复合材料具有很大优势，国外很快实现了工业化。表 2.7-1 为国外已工业化生产的几家公司及其产品牌号。表 2.7-2 为 UHMWPE 纤维与其他典型高性能纤维的性能比较。

表 2.7-1　国外 UHMWPE 纤维主要生产公司和牌号

生产公司	商品牌号	规格 /dtex·f⁻¹	拉伸强度 /cN·dtex⁻¹	弹性模量 /cN·dtex⁻¹	断裂伸长率/%
Togobo	DyneemaSK60	36 ~ 154	26.5	882.3 ~ 1 650	3.0 ~ 6.0
DSM	DyneemaSK76	1 760	37.0	1 200.0	3.8
Allied	Spectra900	1 333/98	26.5	1 235.2	—
	Spectra1000	722/120	30.9	1 764.6	—
Mitoui	Tekmilon Ⅰ	111/200	29.1	997.0	3.0
	Tekmilon Ⅱ	555/60	25.0	897.3	—

表 2.7-2　UHMWPE 纤维与其他典型的高性能纤维性能比较

性能	Spectra900	Spectra1000	LM 芳纶	HM 芳纶	HS 碳纤维	HM 碳纤维	S－玻璃纤维
纤维直径/μm	38	27	12	12	7	7	7
密度/g·cm⁻³	0.97	0.97	1.44	1.44	1.81	1.81	2.50
拉伸强度/GPa	2.50	3.0	2.8	2.8	3.0 ~ 4.5	2.4	4.6
弹性模量/GPa	117	172	62	124	228	379	90
断裂伸长率/%	3.5	2.7	3.6	2.8	1.2	0.8	5.4
比强度/10⁸ cm	2.67	3.09	1.94	1.94	1.76	1.32	1.84
比模量/10⁸ cm	120.6	117.8	43.05	36.11	125.9	209.3	36.0

由表 2.7-2 可以看出，已商品化的几种 UHMWPE 纤维的密度均小于 0.97 g/cm³，是芳纶纤维的 2/3，是高模量碳纤维的 1/2，它是目前已研制出的高性能纤维中密度最小的一种。其中 Spectra1000 纤维的比强度均高于其他高性能纤维，是芳纶纤维和玻璃纤维的 135%，几乎比碳纤维高 50%左右，比模量是芳纶的 2.5 倍。

超高相对分子质量聚乙烯纤维是由荷兰 DSM 公司发明的，1979 年申请了专利，1990 年首次建立了一条小型生产线，纤维的商品名为 "Dyneema"。随后日本三井石油公司也于 1999 年初采用自己开发的技术，并建成了 300t/a 的试生产线，纤维的商品名为 "Tekmilon"。美国 Allied 公司购买了 DSM 公司专利并对相关技术进行了改进，在世界上首先建成了生产该纤维的中试装置进行商品化生产，纤维商品名为 "Spectra900"、"Spectra1000"。DSM 公司与日本东洋纺织株式会社合资建成了 50t/月的中试厂，纤维商品名为 "DyneemaSK－60"。中国也于 2000 年建成 400t/a 的试生产线，称之为强纶牌高模聚乙烯纤维，纤维纤度为 8.3 dtex，拉伸强度为31 ~ 32 cN/dtex。此外还新建 100 t/a 的超高强聚乙烯生产线。纤维性能为：单丝纤度 3.22 dtex，纤维强度36.83 cN/dtex，弹性模量为 1 309.6 cN/dtex，断裂伸长率 3.7%。

表 2.7-3　不同高性能纤维介电性能

纤维名称	介电常数（ε）	介电损耗角正切（tanδ）/10⁻⁴
UHMWPE	2.3	4
Kevlar	2.8	—
E－glass	6.0	60
PA66	3.0	23
PET	3.0	90

超高分子量聚乙烯纤维具有突出的力学性能，优异的电性能，见表 2.7-3 所示。其介电常数和介电损耗非常小。所以其复合材料对电磁波的透过率大于玻璃纤维复合材料，几乎全透过，是制造雷达天线罩、光纤电缆加强芯最优的新材料。在所有的高性能纤维中，UHMWPE 纤维具有最高的冲击强度，如表 2.7-4 所示。

表 2.7-4　几种纤维复合材料冲击性能比较

性能	Spectra900	E－glass	芳纶	石墨
总吸收能/J	45.258 4	46.775 8	21.828 7	21.698 1
比吸收能/J	16.4	8.9	6.3	5.4

Spectra900 纤维复合材料的比吸收能是 E－玻璃纤维复合材料的 2 倍，芳纶和碳纤维复合材料的 3 倍，是防弹衣、耐切割服、警用盾牌、防弹头盔、防弹运钞车、坦克装甲的重要用材。另外 UHMWPE 纤维具备耐溶剂性能好，价格低等优点，很有发展潜力。如美国 Spectra 纤维起始售价为 49 ~ 61 $/kg，最近由于对凝胶纺丝理论的重大突破，生产效率成千倍的提高。日本东洋纺织公司预测其将来生产的 UHMWPE 纤维的价格仅为 700 ~ 800 日元/kg。这为扩大其应用范围是一个十分有利的条件。UHMWPE 纤维应用领域如表 2.7-5 所示。

UHMWPE 纤维及织物经表面处理可改善其与聚合物基体的界面结合性能而达到增强复合材料的效果。UHMWPE 纤维复合材料最大的优点是重量大幅度地减轻，冲击强度提高，消振性明显改善，以该材料制成的防护制品如防护性护板、防弹背心、防护用头盔、飞机结构部件、坦克的防碎片内衬等有较大的实用价值。表 2.7-6 为不同 UHMWPE 纤维与

芳纶纤维增强的复合材料冲击性能。另外由于 UHMWPE 纤维具有良好的化学惰性，可用于医疗器材，如缝线、人造肌肉等。尽管 UHMWPE 纤维具有很多诱人的特性，但 UHMWPE 纤维尚存在不足之处。尤其是耐热性差和复合材料界面粘接性能较差、蠕变大等缺点。

表 2.7-5　UHMWPE 纤维的应用领域

应用领域	织物	针织物	无纺织物	绳索	复合材料
防护用品		防护手套、防切割服			电机罩
海上用品	船帆			离港绳缆、系泊缆、拖网	船体
运输工具	吊带、气球			升降缆、拖缆	轻量盔甲、船舶
防弹制品	掩体、防护制品		防弹、防暴背心		头盔、插板材料、装甲盔甲
体育用品	船帆	击剑服、滑冰服		快艇绳、钓鱼线	滑雪板、曲棍球棍、钓鱼杆

表 2.7-6　UHMWPE 纤维与芳纶增强复合材料的冲击性能

增强纤维	层数	冲击速度 /m·s⁻¹	最大负荷 /N	吸收能 /J
Spectra900	1	4.2	3 500	1 040
	3	4.3	4 370	540
Kevlar	1	4.3	830	40
	3	4.5	1 650	120

一般聚乙烯纤维的熔点为 134℃左右，高度取向的 UHMWPE 纤维的熔点比 Spectra900 纤维高出 10～20℃。由于其熔点仍较低，在使用过程中，其强度和模量受温度变化有较大的影响。当温度 < 100℃时，UHMWPE 纤维的强度高于芳纶纤维，但当 > 100℃时，则低于芳纶纤维。耐恒定张力负荷的能力也随温度接近 100℃时而迅速下降。所以 UHMWPE 不适用于 90～100℃长时间施加较大负荷的场合（但可以通过化学交联或物理交联的方法来提高聚合物的耐温性和抗蠕变性，如可用高辐射能对 UHMWPE 纤维进行改性）。另外作为结构复合材料，界面粘结问题十分重要，UHMWPE 纤维与环氧树脂基体的粘接性很差，加之蠕变等缺陷，必须对其表面进行改性以改善纤维与基体的粘接性能。改性的方法有水洗法、干燥法、化学试剂法侵蚀法、火焰处理法、低温等离子处理等。也可以通过分子自增强的途径解决。改进了 UHMWPE 纤维的上述不足必将拓宽该纤维的应用，有人甚至把它视为向 Kevlar 纤维挑战的新一代纤维。可以肯定 UHMWPE 纤维从价格和性能上来说是一种很有发展前途的高性能纤维材料。

编写：冯春祥（国防科技大学）
楚增勇（国防科技大学）

第 8 章　纤维增强体的测试表征方法

由于纤维力学与物理性能的测试表征有其特殊性，为此有必要专门阐述。作为复合材料的增强体，纤维最值得关注的就是其力学性能，这通常包括纤维的拉伸强度、弹性模量、断裂伸长率等，其次为了达到制备特定性能的复合材料，还要考虑纤维增强体的密度、线胀系数、热导率和电阻率等物理特性。本章简要介绍纤维增强体主要性能的测试表征方法。

1　力学性能的测试表征方法

(1) 单丝力学性能的测试表征

纤维单丝力学性能的测试过程是将粘结在纸框上的单根纤维以设定的长度及拉伸速度在等速伸长型试验机上拉至断裂，然后根据记录的负荷伸长曲线及测得的纤维平均截面积计算拉伸强度及弹性模量。

当待测的纤维样品表面附有保护胶时，先将样品放入合适的溶剂中去除保护胶，然后取出晾干。从待测样品中随机剪取长度为 4 ~ 5 cm 的纤维束，用不损伤纤维的方法将单根纤维相互分离。然后将已分散的单根纤维逐根放在测试纸框中心线上，如图 2.8-1 所示。纸框的间距为 25 mm ± 0.5 mm，厚度以 0.07 ~ 0.3 mm 为宜，宽度与总长度根据试验机夹持器的尺寸而定。按标准试验室的温度应为 23℃ ± 5℃，相对湿度为 50% ~ 70%。调整拉伸速度（仲裁试验速度为 5 mm/min）和记录仪走纸速度，用上下夹持器夹住待测试样纸框的两端夹持区，用小剪刀将纸框两边的中间部位剪开，拉伸试样并连续记录负荷伸长曲线，直至试样断裂。纤维的典型拉伸负荷曲线如图 2.8-2 所示。按置信水平为 90%，精密度为 4% 确定试验次数，通常测试的单丝样本数不低于 25。

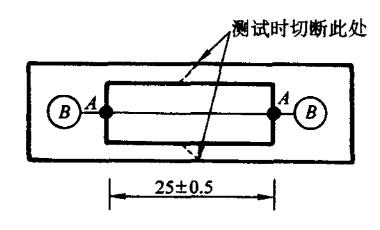


图 2.8-1　试样与纸框黏结示意图
（其中 A 为黏结处，B 为夹持处）

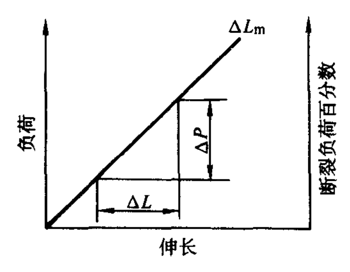


图 2.8-2　拉伸试验的负荷伸长曲线

单根纤维的截面积的测定按 GB/T 3364 规定进行，即在被测纤维复丝上切取小段纤维束，用适当的浸润剂分散在载玻片上，用透射显微镜或投影仪测量纤维的直径。当组成丝束的纤维根数已知时，也可按 GB/T 3362 附录 C 求得的复丝截面积除以纤维根数而求得。纤维拉伸强度的计算方法如下：

$$\sigma = \frac{P}{A} \tag{2.8-1}$$

式中，σ 为拉伸强度，MPa；P 为断裂负荷，N；A 为单根纤维的平均截面积，mm^2。

计算表观弹性模量时，如图 2.8-2 沿负荷伸长曲线断裂负荷的 20% ~ 90% 直线段作切线，得到 ΔP 和 ΔL，则表面弹性模量按式（2.8-2）计算：

$$E_a = \frac{\Delta P}{A} \times \frac{L}{\Delta L} \tag{2.8-2}$$

式中，E_a 为表面弹性模量，MPa；ΔP 为在切线上截取的负荷增量，N；L 为试样长度，mm；ΔL 为 ΔP 对应的表面伸长，mm。

断裂伸长率 ε 则与试样长度和最大伸长（图 2.8-2 中的 ΔL_m）有关，即：

$$\varepsilon = \frac{\Delta L_m}{L} \times 100 \tag{2.8-3}$$

计算结果中算术平均值应取三位有效数字，标准差和变异系数取两位有效数字，数字修约按 GB8170 规定进行。

(2) 复丝力学性能的测试表征

纤维增强体的拉伸强度、拉伸弹性模量和断裂伸长率也可通过复丝力学性能的测试得到。试样由纤维复丝浸渍环氧基树脂胶液制成。试样尺寸如图 2.8-3 所示，两端用 0.2 ~ 0.4 mm 厚的纸片胶固，可用任何室温固化的胶黏剂。

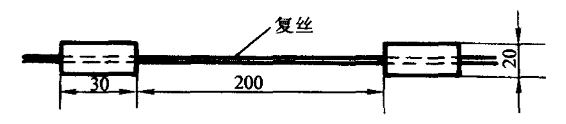


图 2.8-3　复丝拉伸样品制备图

试样应浸胶均匀、光滑、平直、无缺陷。由复丝浸胶制成的试样，含胶量应控制在 35% ~ 50% 的范围内。采用无惯性拉力机，相对误差不超过 ± 1%，有自动记录负荷 - 变形曲线的装置，记录仪装置走纸速度误差不超过 ± 1%。试验标准环境条件，温度为 23℃ ± 2℃，空气相对湿度为 50% ± 5%。每组试验测 10 个试样，如试样断在夹具处，该试样试验结果无效。每组试验有效试样应不少于 6 个。有效试样不足 6 个时，应进行重复试验。从负荷 - 变形曲线计算拉伸强度 σ_t：

$$\sigma_t = \frac{P}{A} \tag{2.8-4}$$

式中，σ_t 为拉伸强度，MPa；P 为破坏载荷，N；A 为复丝截面积，mm^2（或 m^2）。复丝截面积由复丝的线密度除以纤维密度求得。

表观拉伸弹性模量 E_a 按式（2.8-5）计算：

$$E\alpha = \frac{\Delta P}{A} \times \frac{L}{\Delta i} \tag{2.8-5}$$

式中，$E\alpha$ 为表观拉伸弹性模量，MPa（或 GPa）；ΔP 为由负荷 - 变形曲线初始直线段上截取的负荷值，N；L 为试样标距，mm；Δi 为标距内对应于 ΔP 的变形增量，mm。

断裂伸长率 ε（%）按式（2.8-6）计算：

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L} \times 100 \tag{2.8-6}$$

式中，ε 为断裂伸长率，%；ΔL 为表观断裂伸长，mm。

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

2　物理性能的测试表征方法

(1) 纤维密度的测试表征

测定线密度首先把纤维复丝拉直，截取三根 1 m 长的复丝，测量长度准确到 ± 0.5 mm。用万分之一天平称量样品，准确到 0.1 mg。取三根复丝样品测量结果的算术平均值，作为复丝线密度（t）。而测定纤维体密度，可用浮沉法，也可用密度梯度法。

1) 用浮沉法测纤维密度　选择适当溶剂洗去复丝表面上的保护胶，干燥后待用。配制不同密度的混合溶液，例如化学纯的正庚烷和二溴乙烷配成密度和所测纤维密度相近似的混合液（选用溶剂视纤维的不同而不同），注入具塞量筒内。用剪刀将纤维复丝剪成 0.5 ~ 1 mm 长的纤维末，放入具塞量筒内的混合液中，用玻璃棒搅拌，使纤维末分散在混合液中，盖上磨口塞。将具塞量筒放在 25℃ ± 1℃ 的恒温水浴里（具塞量筒的塞及颈部要露出水面）。

观察混合液。如纤维末在混合液内上浮或下沉，则需要相应加入正庚烷或二溴乙烷，以调节混合液密度，直至纤维末在混合液内均匀分布。在 25℃ ± 1℃ 的水浴内放置 4 h，如纤维末在混合液内仍均匀分布，即可认为混合液的密度与纤维的密度已经相同。

用比重计测量该温度下混合液的密度，测得的混合液密度值即为纤维的密度值（d）。

2) 用密度梯度管法测纤维密度　密度梯度管的配制：将四氯化碳与三溴甲烷两种液体（选用溶剂视纤维的不同而不同），按比例配制成密度不同的混合液体。重液和轻液可以是纯的溶剂，也可以是两种液体的混合液，按容积法确定重液和轻液的体积，计算公式如下：

$$dV = Aa + B(V - a) \tag{2.8-7}$$

式中，d 为混合液的密度，g/cm³；V 为混合液的体积，cm³；A 为重液的密度，g/cm³；B 为轻液的密度，g/cm³；a 为重液的体积，cm³；（$V - a$）为轻液的体积，cm³。

不同密度的混合液体，用精度为 0.001 的比重计，检查混合液的密度，如密度和所需密度有偏差可补加轻液或重液，直至达到所要求的密度为止。然后由轻到重依次将各组分的混合液，通过一个带漏斗的直径为 0.8 ~ 1 mm 的毛细管加入带刻度的有盖梯度管中。当最后一组混合液加完之后，轻轻取出毛细管，将梯度管盖上盖子，置于 25℃ ± 0.5℃ 的恒温水浴槽中，静止 24 h，稳定后即可使用。

密度梯度管的校验：将特制标准密度小球 4 ~ 5 粒，由密度大到小依次扔入管中。经平衡 4 h 后，通过测高仪求得各标准球的相对高度。借助已知标准球密度求得该梯度管高度 - 密度曲线，在曲线中接近直线部分的高度要不小于 5cm，并且直线部分每厘米液柱高度的密度相差在 0.002 g/cm³ 以内方可使用。

试样的准备及测量：先将纤维整理成束，然后抽出小束打成 4 只直径约为 0.5 cm 的圆形小圈，要求小圈表面光滑没有毛丝。对各种上胶纤维用适当方法脱胶，一般用丙酮浸 4 h 左右。在 60℃ 烘箱中烘干 2 h，然后在干燥器中冷却 0.5 h。将干燥纤维浸没在与纤维密度相近的混合液中，放在离心机的试管里，以每分钟 2 000 转的速度离心脱泡 15 min，排除纤维中的空气。将离心脱泡后的纤维，迅速移入梯度管，平衡 4 h，用测高仪测出纤维球的高度以及与标准球相对应的高度。

根据标准球的已知密度，用内插法按相对高度比值求得纤维圈的密度值，计算公式如下：

$$d_x = \frac{x - b}{a - b}(d_a - d_b) + d_b \tag{2.8-8}$$

式中，d_x 为样品密度，g/cm³；x 为样品高度，mm；a 为重球高度，mm；b 为轻球高度，mm；d_a 为重球密度，g/cm³；d_b 为轻球密度，g/cm³。

(2) 纤维电阻率的测试表征

纤维比电阻的测定使用比电阻仪，将纤维压块在测量盒内，根据电阻定律，导体的电阻 R 和导体的长度 L 成正比，与导体的截面积 S 成反比，导体的电阻和导体本身的结构有关，导体的电阻 R 可用式（2.8-9）计算：

$$R = \rho_v \frac{L}{S} \tag{2.8-9}$$

式中，ρ_v 为电阻率，也称体积比电阻，单位为 Ω·cm。

$$\rho_v = R\frac{S}{L} \tag{2.8-10}$$

由于在实际测量体积比电阻过程中，纤维之间存在空气，纤维在测量盒内所占的实际极板的面积不是 S 而是 SF。F 为填充系数，可用式（2.8-11）计算：

$$F = \frac{v_f}{V_r} = \frac{\frac{m}{d}}{SL} = \frac{m}{SLd} \tag{2.8-11}$$

式中，v_f 为纤维实际体积；V_r 为测量盒容器容积；m 为纤维质量；d 为纤维密度。

于是，纤维体积比电阻为：

$$\rho_v = R\frac{SF}{L} = R\frac{m}{L^2 d} \tag{2.8-12}$$

体积比电阻是电流通过体积为 1 cm³ 材料时的电阻值，质量比电阻是材料长 1 cm，质量为 1 g 时的电阻值。体积比电阻与质量比电阻的关系如下：

$$\rho_m = d\rho_v \tag{2.8-13}$$

纤维质量比电阻的单位为 Ω·g/cm²，其值为：

$$\rho_m = R\frac{m}{L^2} \tag{2.8-14}$$

当然纤维的比电阻也可使用仪器直接通过测量固定在纸框中单根纤维的电阻，按式（2.8-10）得到。

(3) 纤维热导率和线胀系数的测试表征

热量的传导基于材料的导热性能——其传导热量的能力。厚度为 x 的无限延伸平板热传导可用 Fourier 方程进行描述（一维热传递）：

$$Q = -\lambda \Delta T/\Delta x \tag{2.8-15}$$

式中，Q 代表单位表面积在厚度（Δx）上由温度梯度（ΔT）产生的热流量。两个因子都与热导率（λ）相关联。在温度梯度与几何形状固定（稳态）的情况下，热导率代表了需要多少能量才能维持该温度梯度。

如今测量热导率的方法与仪器有许多种。使用 Fourier 方程所描述的稳态条件的仪器主要适用于在中等温度下测量中低热导率材料。使用动态（瞬时）方法的仪器，如热线法或激光散射法，用于测量高热导率材料和在高温条件下测量。

了解纤维的线胀系数具有重要意义，在选择纤维和陶瓷基体时要注意性能的匹配，如纤维必须和陶瓷一样具有耐高温性能，纤维的线胀系数应稍大于陶瓷基体。有的热膨胀仪（如美国耐驰的 DIL 402C，温度范围：-180 ~ 2 000℃）可以提供特殊样品支架，用于测试单根纤维的线胀系数。

编写：冯春祥（国防科技大学）
楚增勇（国防科技大学）

第9章 晶 须

晶须是在人为控制条件下生长的缺陷很少的细长单晶纤维，通常直径由0.1 μm至几微米，长度一般数十至数千微米的高强度须状材料。每一种晶须均呈现其物质的特征形貌和特征结构。质量好的晶须晶体结构比较完整，是高度有序的原子排列结构，所含内部缺陷如位错、杂质等很少，是一种纯度很高的短纤维，故其强度接近原子结合力的极限，是近代复合材料发展的支柱增强体之一。用其增强的复合材料具有显微增强能力，优异的耐磨损及滑动性能等。某些晶须还具有特殊的物理性能，可以使增强的复合材料具有高的绝缘性能及优异的物理性能。从而使晶须增强的高性能复合材料成为复合材料领域中重要的结构功能一体化产品。近年来，新型晶须复合材料研究和应用极为活跃，也极大地推动了各种晶须的研制与开发，尤其在低成本制造的晶须更为活跃，迄今为止，已开发出百余种的不同晶须，主要包括有机化合物晶须、金属晶须和陶瓷晶须三大类别。其中陶瓷晶须的强度、模量及耐热性能、耐磨损性均优于其他两类。相比之下，陶瓷晶须更具有工业应用价值，是晶须研究开发的重点。常用晶须的物理性能见表2.9-1。

表2.9-1 常用晶须的物理性能

晶须种类	熔点/℃	密度/g·cm^{-3}	拉伸强度/GPa	弹性模量/GPa
BeO	2 570	2.85	13	350
B_4C	2 450	2.52	14	490
α-SiC	2 316	3.15	—	480
β-SiC	1 600	3.19	3~14	400~700
Si_3N_4	1 690（升华）	3.18	13.7	380
C（石墨）	3 650	1.66	19.6	710
TiN	—	5.20	7	200~300
AlN	2 199	3.30	6.9	340
MgO	2 799	3.60	—	340
$K_2O[TiO_2]_n$	760~1 370	3.29	5.7~7.0	280
Cr	1 890	7.20	9	240
Cu	1 080	8.91	3	120
Fe	1 540	7.83	13	200
Ni	1 450	8.97	4	210
$9Al_2O_3·B_2O_3$	1 420~1 480	2.93	7.8	392
ZnO	1 720（升华）	5.78	>10	354
聚甲醛	184	1.42	—	>100

1 陶瓷晶须

晶须作为一种特殊的细小的纤维状单晶体，生长机制有其独特性。各种晶须生长机制中气－固（VS）机制和气－液－固（VLS）机制是比较常见的两种。晶须的生长机制与其制备方法之间并不是孤立的，而是有着密切的联系。例如气－固机制生长晶须，除了化学反应条件和晶须原材料的选择对晶须生长有很大的影响外，气相反应物中的过饱和度也起着重要作用。部分晶须生长机制及其制备方法如表2.9-2所示。

表2.9-2 部分晶须的生长机制及其制备方法

VS生长机制		VLS生长机制		
晶须	制备方法	晶须	制备方法	催化剂
Al_2O_3	AlF_3水解法	Si_3N_4	化学气相沉积法	Fe
β-SiC	碳热还原法	β-Si_3N_4	化学气相沉积法	Cr
莫来石	气相法	α－Al_2O_3	化学气相沉积法	Mo，Fe
莫来石	溶胶凝胶法	β-Sialon	碳热还原法	Fe

利用VLS生长机制备晶须时，催化剂要能形成低熔共晶液体，才能使晶须生长活化能大幅度降低，故其生长速度要比VS机制快。通过控制触媒的低熔共晶液滴的位置、类型和化学组成等条件，可以较方便地制备各种形状、多种类型和不同性能的晶须。因此，VLS生长机制是目前许多晶须商品化生长最重要的和最广泛的制备方法。典型的几种陶瓷晶须及其性能见表2.9-3。

由表2.9-3看出，典型的陶瓷晶须不仅具有高断裂强度和弹性模量、高耐热性等晶须的共有的基本性能外，而且还具有自身的某些特性，用其制备复合材料的性能、功能会有差异，应用范围也会有所不同。根据复合材料的用途来选择适当的晶须，才会得到满意的结果。

（1）SiC晶须

SiC晶须存在两种同质异晶体，即六方结构α－SiC晶须和立方结构的β－SiC晶须。与α－SiC晶须相比，β－SiC晶须在加载过程中断裂的可能性要小，易保持晶须的长度，所以工业中多应用β－SiC晶须。SiC晶须除具有高强度、高弹性模量、高硬度、化学稳定性外，还具有更优良的耐磨、耐蚀及抗高温氧化性等性能，被称为“晶须之王”。目前已进入实用化阶段，用于制备各种的复合材料，取得了极佳的效果。如铝基复合材料可以大幅度提高材料拉伸弹度和弹性模量，改善铝合金的低温、高温强度、疲劳强度，大大提高合金的耐磨性能，现在已广泛应用于汽车工业、航空航天工业、军事工业中和结构件和耐磨件，像发动机活塞、连杆、轴瓦以及屏蔽材料、防弹板等。

表2.9-3 几种典型的陶瓷晶须及其性能

晶须	密度/g·cm^{-3}	直径/μm	长度/μm	拉伸强度/GPa	弹性模量/GPa	莫氏硬度	线胀系数/$10^{-6}K^{-1}$	熔点/℃	耐热性/℃
SiC	3.18	0.05~7	5~200	21	490	9	4.0	2 690	1 600
$K_6Ti_{13}O_6$	3.30	0.1~1.5	10~100	7	280	4	6.8	1 370	1 200
$Al_{18}B_4O_{33}$	2.93	0.5~1	10~20	8	400	7	4.2	1 950	1 200

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

续表 2.9-3

晶须	密度 /g·cm^{-3}	直径 /μm	长度 /μm	拉伸强度 /GPa	弹性模量 /GPa	莫氏硬度	线胀系数 /10^{-6}K^{-1}	熔点 /℃	耐热性 /℃
ZnO	5.78	5	2～300	10	350	4	4.0	1720	—
Si_3N_4	3.20	0.1～0.6	5～200	1.4	350	—	3.0	1 900	1 700
MgO	3.60	3.0～10	200～300	1～8	—	—	13.5	2 850	2 800

SiC 晶须 20 世纪 60 年代开始研究，进入 80 年代人们将 SiC 晶须作为聚合物、金属、陶瓷等基体的增强体广泛开展研究。发表了大量的研究文献和生产情况的报道。其中主要生产国是美国和日本，由于细小尺寸晶须可能导致动物肿瘤的发生，应积极研究防护措施，开发这一有很大应用价值的高性能增强材料。除已经开发出 SiCw/Al_2O_3 复合材料的车刀，SiCw/Al 复合材料的发动机活塞以及 SiCw/聚合物复合材料的飞机起落架的关键部位以及高尔夫球杆等体育用品外，近年来在化工领域中也开始用作过滤器材料等。中国研究 SiC 晶须始于 20 工纪 70 年代初，开展碳热还原法制备 SiC 晶须的研究，并建成了日产千克级产量的 SiC 晶须生产线，产品质量接近国际同类产品水平，为复合材料提供了增强材料。此外，还以炭黑和稻壳为碳源进行 SiC 晶须生长的研究并为产业化提供理论和工艺依据，同样获得了比较满意的结果。表 2.9-4 和表 2.9-5 分别为美国、日本和中国生产 SiC 晶须的牌号厂家及 SiC 晶须的直径和长度。同时中国生长的晶须表面较光洁，但弯晶较多。而以稻壳为原料获得的 SiC 晶须表面光洁，直晶率大于 98%，纯度超过 97%。几种典型 SiC 晶须的形貌、特征比较结果如表 2.9-6 所示。说明中国生长的 SiC 晶须和各项指标与国外产品质量相差不大，完全可以替代进口产品。

表 2.9-4 美国和日本生产 SiC 晶须的厂家及牌号

厂 家	牌 号
Advanced Composite Materials Co.(ACMC)	AC_1，AC_2
American Mterix Co.	AM_1，AM_2，AM_3，AM_4，AM_5，AM_6，AM_7，AM_8
Advanced Ceramic Technologies	AI_1
Alcan Co.	CN_1
Huber Co.	Hu_1，Hu_2，Hu_3
Ceramont Co.	KE_1
Kobe Steel Co.	KS_1，KS_2，KS_3，KS_4
Tateho Chemical Industries Co.	TA_1，TA_2，TA_3
Tokai Carbon Co.	TK_1，TK_2，TK_3，TK_4C，TK_5，TK_6，TK_7
Los－Alomos Co.	ARCo

表 2.9-5 典型牌号 SiC 晶须的特性

性能	ARCo	Tateho	ToKai	中国
拉伸强度/GPa	8.4	—	3～14	4～13
弹性模量/GPa	580	—	400～700	—
直径/μm	0.6	0.05～0.20	0.2～1.0	0.1～1.0
长度/μm	10～80	10～40	30～200	10～200
晶型	α	α+β	β	β

表 2.9-6 典型 SiC 晶须的形貌特征

特性	美国 AM_1	美国 AC_1	中国 BP	日本东海 TK_1	日本 TaTeho TA_1
直晶/%	97	99	97	54.5	98
较直晶/%	3	1	3	35.5	2
弯晶/%	—	—	—	8.5	—
极弯晶/%	—	—	—	1.5	—
光洁晶须/%	10.5	89.5	16.5	47.5	5.0
较光洁晶须/%	20.5	5.0	19.5	6.5	45.0
不光洁晶须/%	48.5	5.0	54.5	44.5	19.0
极不光洁晶须/%	20.5	0.5	9.5	1.5	31.0
晶须中颗粒含量/%	4	1.0	4.0	1.0	4.0

(2) 氮化硅晶须

Si_3N_4 晶须因制备方法的不同而具有不同的形貌，通常有三种制备方法，即①气相法：将 $SiCl_4$、H_2、N_2 混合，加热到 1 250℃便可在 Fe 涂层的石墨基质上生成 Si_3N_4 晶须。这种晶须为无定形结构，具有规则的螺旋形和球形端头，被称为最小的螺旋弹簧；②液相法：将熔融的 Si 在氮气中氮化，加热到 1 550～1 600℃制得晶须；③固相法：将 SiO_2、C 混合在 N_2 气加热或者将 SiO_2、Si 在 N_2、H_2 的气氛中加热可制得 Si_3N_4 晶须。当然还有一种特殊的方法可制得无缺陷的 Si_3N_4 晶须，即将 Si_3N_4 与 NH_3 在室温下加压，然后加热除去氮化铵，继续加热使氮化物逐步分解，生成高活性、高纯度的 Si_3N_4 超细粉末，继续加热到 1 400～1 450℃可得直而光滑的 Si_3N_4 晶须。其氧含量低于 1%，长径比与加热温度有关。如加热温度为 1 400℃时，晶须直径为 0.02～0.08 μm，长度 50～100 μm；加热温度为 1 450℃时，晶须直径为 0.1～0.3 μm，长度 10～30 μm。Si_3N_4 晶须的拉伸强度为 13.8 GPa，弹性模量为 390 GPa，线胀系数为 $2.75\times10^{-6}K^{-1}$。

Si_3N_4 晶须不仅可用于增强铝等金属基复合材料，而且大量用于增强各种陶瓷，如玻璃、氧化铝、碳化硅和氮化硅等，所构成的陶瓷基复合材料具有较高的高温性能和韧性，如 Si_3N_4 晶须增强 SiC 陶瓷，其最高使用温度可达到1 400℃；20wt% Si_3N_4 晶须增强的 Al_2O_3 陶瓷的断裂韧性达到其基体材料的 1.5 倍。

(3) 钛酸钾晶须

钛酸钾晶须系列，其强度和模量比其他品种晶须低，但它是一种廉价、复合性能好的一种晶须。用它增强铝基复合材料有很好的切削加工性能，受到关注。主要用于制造聚合物基功能复合材料，作为隔热材料、特种涂料、填充材料等以提高材料的摩擦性能和绝热性能。汽车的摩擦材料、化学工业和军工领域均要求材料有高强度、低磨耗率、耐高低温性能、耐强酸强碱的性能。钛酸钾晶须增强材料可以满足上述要求。另外，钛酸钾晶须的红外反射率高，热传导率极低，广泛作为耐蚀涂料、润滑剂，绝热材料、防腐蚀材料等

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

应用，用于汽车、电子电气、仪器仪表等工业部门。作为通用增强材料，其生产成本必须进一步降低，这是当前国际材料界的共识之一，据专家分析，其价格降低到1.11万美元/吨以下，才有可能为汽车工业大规模使用。最近日本大冢化学公司已开发出导电的钛酸钾晶须，可用于制造防止静电以及需要电磁屏蔽的电子元器件。

关于钛酸钾晶须作为塑料复合材料的填料应用例子很多，所适应的树脂有POM、PBT、尼龙66、尼龙6、特殊尼龙、PPS、ABS、PVC和PP等。例如，钛酸钾晶须增强POM，可制成手表齿轮、照相机齿轮、微型电机齿轮、磁带录音机；钛酸钾晶须增强PBT，可制成电键开关、接线柱、马达零件、继电器、凸轮、插头；钛酸钾晶须增强尼龙66可制成轴承、凸轮、齿轮、绕线管、滑轮、轴承保持器；钛酸钾晶须增强尼龙6，可制成轴承、齿轮、工业用接线柱、自动闭门装置、绕线管、按钮；钛酸钾晶须增强特殊尼龙，可制成滑动零件、消声齿轮、薄壁零件、机构零件、体育用品零件；钛酸钾晶须增强PPS，可制成复印机零件、滑动零件、汽车零件；钛酸钾晶须增强ABS，可制成复印机零件、电镀制品、钟表零件、体育用品零件；钛酸钾晶须增强PVC，可制成珍珠片材、装饰带、被覆管子；钛酸钾晶须增强PP，可制成音响零件、真空成形零件、汽车零件等。

钛酸钾晶须的分子通式为$K_2O.n(TiO_2)$，其中$n=1$，2，4，6，8。一般$n=6$稳定性最好，表2.9-7列出了稳定钛酸钾晶须的典型特性。但这种晶须的最大缺点是容易与金属熔体发生界面反应，同时在较高温度下晶须本身不稳定，容易发生分解，所以若用于增强金属，有待进一步深入研究。

表2.9-7 钛酸钾晶须和硼酸铝晶须的典型物理性能

性 质	$K_2O\cdot6TiO_2$	$9Al_2O_3\cdot2B_2O_3$
外观	白色针状	白色针状
密度/$g\cdot cm^{-3}$	3.3~3.4	2.93
熔点/℃	1 370	1 440
弹性模量/GPa	280	400
拉伸强度/GPa	7	8
莫氏硬度	4	7
线胀系数/$10^{-6}K^{-1}$	—	4.2
沿纤维方向	—	2.6
沿纤维轴垂直方向	—	5~6
热导率/$W\cdot(cm\cdot K)^{-1}$	—	0.04~0.05
热扩散系数/$cm^2\cdot s^{-1}$	—	0.01
介电常数	3.5~3.7	5.6

（4）硼酸铝晶须

硼酸铝晶须有两种结构：$9Al_2O_3\cdot2B_2O_3$和$2Al_2O_3\cdot B_2O_3$，它是新兴的高技术晶须，不仅性能优异而且价格低廉，成本仅为SiC晶须的1/10~1/30。硼酸铝晶须是一种能广泛应用于轻金属基合金、功能塑料复合材料、陶瓷纤维和涂料等添加增强的新型无机材料。由于中国资源条件，国家非常重视硼酸铝晶须的研究，并进一步开展硼酸铝晶须工业化实验和下游产品开发。

表2.9-7为$9Al_2O_3\cdot2B_2O_3$晶须的典型物理性能。可见硼酸铝晶须具有良好的机械强度、弹性模量、耐热性与金属的共价性、耐化学品、中子吸收能力及电绝缘性能，它不仅用于绝热、耐热和耐腐材料，也可用作热塑性树脂、热固性树脂、水泥、陶瓷和金属的补强剂。

用偶联剂（如硅烷）处理硼酸铝晶须来填充工程塑料，可明显地提高工程塑料的各种力学性能（如在尼龙6、聚碳酸酯等工程塑料上的使用），使材料在强度和弹性模量上都得到提高和改善。硼酸铝晶须不仅能提高制品的强度、耐磨、耐热等性能，同时还使制品具有等方性，表面平滑。因此在一些微小复杂形状的精密零件上的应用也获得较好的效果，如用在钟表、相机等领域。

硼酸铝晶须还可以作金属及其合金的补强剂，尤其是金属铝及其合金复合材料具有良好耐磨性和低线胀率，在循环运转部件中得到良好运用。如在汽车、压缩机等方面。用它制备的铝基复合材料，在强度、模量、热膨胀方面可与SiC和Si_3N_4晶须增强铝相媲美，而耐磨性能更好。采用硼酸铝晶须增强的复合材料可以制造汽车发动机活塞，可大幅度提高发动机的功率，节省燃料、减少噪声和废气排放。这种低成本高性能晶须是复合材料重要的增强体，尤其在汽车工业的应用。但它必须控制基体合金之间的界面反应，以便可以扩展其应用领域。硼酸铝晶须也可以用来制造陶瓷基复合材料，能提高制品的力学性能和耐热温度。硼酸铝晶须还可以应用在耐火阻燃涂层、电子材料、电磁波屏蔽材料等方面。

（5）ZnO晶须

ZnO晶须有针状和多角状两大类。针状ZnO晶须的性能和应用领域与SiC、钛酸钾等晶须相似，而多角状如四脚状ZnO晶须由于具有n型半导体性质，其平均电阻率为10^4~$10^8\ \Omega\cdot cm$，宏观形态为白色松软物质，静观密度为0.05~0.50 g/cm^3，是包括一个中心体与四个从中心体伸出的针状晶体突出部位的结晶体。针状晶体突出部位的长度一般为3~300 μm，基部直径一般为0.1~14 μm，长径比一般为几十左右，任意两个针状晶体突出部位的夹角约为109°。其晶体结构属于六方晶系纤锌矿结构，沿着六方晶的c轴方向生长出四根针状结晶体。其典型的物理性能如表2.9-8所示。

表2.9-8 四脚状ZnO晶须的物理性能

性 能	数 值
化学式	ZnO
形状	四脚辐射状
密度/$g\cdot cm^{-3}$	5.78
表面体积密度/$g\cdot cm^{-3}$	0.05~0.50
沸点/℃	1 720
针状部位长度/μm	3~300
基部直径/μm	0.1~14
体积电阻率/$\Omega\cdot cm$	7.14
线胀系数/$10^{-6}K^{-1}$	4.0

另外，ZnO晶须还具有气体传感性，纯的ZnO晶须在空气中有较低的阻抗，对可燃气体的敏感性较小，而掺杂了Li^+的ZnO晶须，其敏感性显著提高。四脚ZnO晶须的密度为5.78 g/cm^3，在作为隔声材料的填料时，尤其在音乐器材的机械振动衰减有其独特之处。

ZnO晶须的研究工作始于20世纪80年代中期，日本松下电器产业株式会社在此领域中的研究成果瞩目。它涉及ZnO晶须的制备方法、装置及其应用。ZnO晶须具有导热性、压电性、压敏性、吸波、吸声、减振、抗菌、防噪、催化等特性，可以广泛用作金属、聚合物和陶瓷的增强材料，可以各向同性地改善其拉伸强度、弯曲强度、剪切强度以及抗磨损和高温下的化学稳定性。由于ZnO晶须的导电性、压电性及其形状的各向同性，可以广泛用作导电性填料、导电

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

层、抗静电材料、电波吸收体、压电材料等。作为隔声、吸声、减振材料，广泛用于汽车、建筑、工业设备、办公设备、家用电器等方面。由于ZnO晶须具有结构和物性上的各向同性，用它作复合材料在力学性能、电学性能、光学性能等方面具有很好的各向同性是其他晶须无法比拟的，尤其在功能复合材料领域中有着广泛的应用。

中国从20世纪90年代初期开始ZnO晶须的研究，全面分析测试了ZnO晶须的相关性能指标，制得的ZnO晶须的结构为四针状，针状体平均长度51 μm，针状体根部平均直径15 μm，比热容为5.52 J/（g·K），耐热性为1 720℃升华，表观密度为0.01～0.50 g/cm³，电阻率<50 Ω·cm，弯曲强度12 GPa，弹性模量350 GPa，并进行了多方面的应用开发研究。

（6）TiN晶须

TiN晶须属立方晶系，25℃时的密度为5.21 g/cm³，熔点高达2 950℃，显微硬度为20～24 GPa，20℃时的比电导为8.7 μΩ⁻¹·m⁻¹。低温时具有超导性，它的导热性好，线胀系数高达9.4×10^{-6}/K。TiN晶须的生长采用化学气相沉积法（CVD法），选用$TiCl_4$-H_2-N_2或$TiCl_4$-H_2-NH_3体系。反应温度为1 000～1 450℃，反应方程式如下：

$$2TiCl_4 + N_2 + 4H_2 = 2TiN + 8HCl$$

或 $$2TiCl_4 + 2NH_3 + H_2 = 2TiN + 8HCl$$

用CVD法得到的TiN晶须，纯度比较高，化学稳定性好。晶体为立方结构，晶须外形为四棱或八棱柱。美国、日本、前苏联以及波兰均在20世纪80年代开始了实验室研究，中国也在80年代末开展了这方面的研究工作，弄清了TiN晶须生长炉系统中各影响因素对晶须生长的作用，达到了稳定生长工艺。在中国首次得到TiN晶须，拉伸强度分布在1.5～10 GPa之间，测得的最大值为10 GPa（TiN晶须理想拉伸强度可达35 GPa）。弹性模量在30～200 GPa，比块状晶体的模量（10 GPa）大一个量级以上。TiN晶须和许多材料的适配性较好，可以与氧化铝、氮化硼、碳化钨、不锈钢以及一些金属合金复合，特别是氧化锆基陶瓷复合材料的理想的增韧剂。它们两者的线胀系数非常接近（ZrO_2的热膨胀系数为9.5×10^{-6}/K）。可以大大改善氧化锆的高温韧性。另外TiN晶须硬度高、耐磨损，可以用它增韧超硬度陶瓷如TiN晶须增韧WC刀具，其弯曲强度从650 MPa提高到750～1 050 MPa，切削刃的磨耗也降低了。

2 碳晶须

碳（石墨）晶须是以低沸点的烃类化合物为碳源，以氧气或惰性气体为载气，以过渡金属（Fe、Co、Ni）超细微粉末为催化剂在500～1 100℃下生长的碳单晶晶须。碳纳米管是碳原子形成的石墨片卷成的无缝中空管体，它有单壁的和多壁碳纳米管束，以不同直径含有手性的新型碳材料。

2.1 碳（石墨）晶须

碳（石墨）晶须是由裂解气相碳氢化合物制备的非连续纤维，属于不规则短纤维，因其直径常在50～200 nm之间，故又被称为纳米碳纤维。虽然早在一百多年前就有人观察到从气相烃生长碳纤维的现象，但直到20世纪50年代中期才引起人们的广泛注意，而大量研究乃是近20年的事情，主要集中在日本、美国和法国。日本是从事气相生长碳纤维研究最早的国家。目前从事碳（石墨）晶须生产与销售的主要是日本的Showa Denko，美国的Hyperion Catalysis International和Applied Sciences Inc.等公司。中国有关碳（石墨）晶须的研究不多，工艺技术和扩大应用方面进展也不大，具体数据未见公开资料报导。

由于气相生长的碳晶须是在高温下，由含碳化合物热解沉积产生的，所以它的结构较其他碳纤维更为致密，表面及内部缺陷也少得多。不仅如此，碳晶须还具有长径比大、比表面积大、易石墨化等特点。这就使其力学性能、导电性、导热性、化学和热稳定性等均较其他碳纤维更为优良，因此碳晶须所具有的高强度、高模量的力学性能，以及在导电性、导热性方面十分优良的特性，是其他碳纤维难以同时具备的。表2.9-9列出了碳晶须（热处理前）、石墨晶须（热处理后）的部分典型性能。

表2.9-9 碳（石墨）晶须的典型性能

状态	拉伸强度/GPa	弹性模量/GPa	断裂应变/%	密度/g·cm⁻³	电阻率/Ω·μcm	热导率/W·(m·K)⁻¹
热处理前	2.7	400	1.5	1.8	1 000	20
热处理后	7.0	600	0.5	2.1	55	1 950

除此之外，碳（石墨）晶须也是极好的绝热保温材料、制动密封用磨蚀材料、耐化学腐蚀过滤材料和电磁屏蔽材料等。目前碳晶须主要应用于以下三个领域，即作为增加电导率的附加剂、作为力学性能的增强剂和作为控制线胀系数的添加剂等，其具体应用可见表2.9-10。

表2.9-10 碳（石墨）晶须的具体应用

作用	应用范围	具体应用
增加电导率	静电消散	输油管道，汽车系统，电子组装，武器装备，卫星静电控制
	静电喷漆	飞机，汽车车体构件，舰艇，其他车辆
	防电磁干扰	高速计算机，通讯系统，宇航控制系统，电子系统
	防雷击	飞机，地面结构，舰艇，天线罩，武器仓库
	柔量接触	电子扫描电镜，燃料电池
提高力学性能	合成橡胶	轮胎，舰艇、船舶结构，体育用品
	热塑性构件	飞机、车辆、卫星、舰艇等构件，体育用品
	热固性构件	飞机、车辆、卫星、舰艇等构件，体育用品
	碳/环氧构件	机体，汽车，宇航构件及体育用品
控制线胀系数	光学	低成本可注射成形光学构件，激光器
	结构	飞机、车辆、卫星、舰艇等构件
	电子	电子设备，仪表盘，计算机，控制设备

总之，碳（石墨）晶须是一种新型亚微米增强材料，当前的市场主要用作汽车油箱消静电剂、半导体生产、电子产品的电磁屏蔽。在锂电池、超大容量电容器、燃料电池等领域也有较大市场。作为结构应用，目前不是用作主要增强材料，而是用作添加剂，以改进基体材料力学、导电、导热等性能，达到提高层间剪切强度、改进线胀系数、电导率和热导率的目的。相信未来10年随着碳（石墨）晶须的规模化生产，价格降低，它有望成为结构复合材料的一种主要的增强材料。

2.2 碳纳米管

一般认为碳有三种同素异形体：金刚石、石墨和无定形碳。1985年英国Kroto教授和美国Curll与Smalley教授三人

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

发现了 C_{60} 分子并获得1996年诺贝乐化学奖，1991年日本 Iijima 教授在高分辨透射电镜下发现了纳米碳管（Carbon Nanotubes，CNTs），标志着碳家族增加了两种新的同素异形体：富勒烯和纳米碳管。自纳米碳管发现以来，它所特有的各种优异性能及其潜在的应用价值引起了人们广泛的关注，在世界范围内掀起一股碳纳米管热。其中美国居于领先水平，从医学到电子、复合材料等领域，高投入、全方位地开展研究；日本紧随其后，中国也在几年前开始这方面的研究，并有重点地在电子领域加强力量进行应用开发研究。到目前，关于碳纳米管本身特性及生产方法的研究已取得重大进展，开始进入到碳纳米管批量生产及碳纳米管应用方面。

纳米碳管是由单层或多层石墨片围绕中心轴按一定的螺旋角卷曲而成的无缝纳米级管。如图2.9-1所示。每层纳米碳管是由一个碳原子通过 sp^2 杂化与周围三个碳原子完全键合后所构成的六边形平面组成的圆柱面，其平面六角晶胞边长为0.246 nm，最短的C—C键长0.142 nm，接近原子堆垛距离（0.139 nm）。圆柱体的两端以五边形或七边形进行闭合。石墨片层卷成圆柱体的过程中，边界上的悬空键随机结合，从而导致了纳米碳管管轴方向的随机性。因此，在一般的纳米碳管结构中，碳原子六角格子的排列是绕成螺旋形的，纳米碳管具有一定的螺旋度。

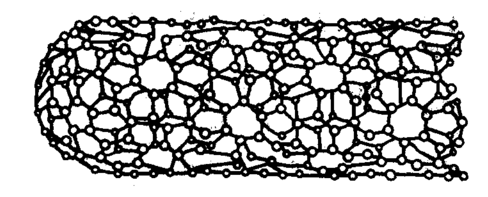
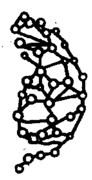



图2.9-1　单层碳纳米管的结构模型

根据纳米碳管中碳原子层数的不同，纳米碳管可分为两类：单壁纳米碳管（Single Wall Carbon Nanotubes，SWNTs）和多壁纳米碳管（Mulity Wall Carbon Nanotubes，MWNTs）。MWNTs由几个同轴圆柱体构成，层间接近ABAB…堆垛，层间距近似等于石墨层间距（0.34 nm）。对SWNTs电性能的研究表明，其性能强烈地依赖碳纳米管的几何结构，即碳纳米管的直径或手性（亦即（m，n）），当 m 与 n 的值差为3的整数倍时，碳纳米管表现为金属或半金属。如（n，n）“椅式”结构的碳纳米管都是金属性的。在其他情况下，碳纳米管表现为半导体，并且禁带宽度正比于碳纳米管直径的倒数。在所有的碳纳米管中大约1/3为金属性，2/3为非金属性。

为实现碳纳米管的实际应用，其制备方法应满足能连续批量生产、纯度高、结构分布均匀且可控、成本低、环境友好。目前制备碳纳米管的主要方法有3种：电弧放电法、催化裂解法和激光蒸发法。电弧放电设备主要由电源、石墨电极、真空系统和冷却系统组成。为有效的合成碳纳米管需要在阴极中掺入催化剂，有时还配以激光蒸发。在电弧放电过程中，反应室内的温度可高达2 700～3 700℃，生成的碳纳米管高度石墨化，接近或达到理论预期的性能。但电弧放电法制备的碳纳米管空间取向不定，易烧结，且杂质含量较高。研究表明稳定的放电状态是得到高产量、高质量碳纳米管的关键。采用旋转匀速推进的阴极或阳极能较好的改善放电条件，可连续稳定地大规模制备碳纳米管。

催化裂解法是目前应用较为广泛的一种制备碳纳米管的方法，主要采用过渡金属作催化剂，适于碳纳米管的大规模制备产物中的碳纳米管含量较高，但碳纳米管的缺陷较多。催化裂解法制备碳纳米管所需的设备和工艺都比较简单，关键是催化剂的制备和分散。目前用催化裂解法制备碳纳米管的研究主要集中在以下两个方面：大规模制备无序的、非定向的碳纳米管和制备离散分布、定向排列的碳纳米管列阵。一般选用Fe、Co、Ni及其合金作催化剂，黏土、二氧化硅、硅藻土、氧化铝及氧化镁等作载体，乙炔、丙烯及甲烷等作碳源，氢气、氮气、氦气、氩气或氨气做稀释气，在530～1 130℃范围内，碳氢化合物裂解产生的自由碳离子在催化剂作用下可生成单壁或多壁碳纳米管。有关碳纳米管列阵的研究也是当前国内外的一个热点，制备碳纳米管列阵的关键是催化剂纳米颗粒的制备和分散。目前，科学家主要采用活性点密度高、表面积和孔隙体积大的催化剂和载体。中国科学家通过正硅酸乙酯水解的过程中加入过渡金属的盐溶液，成功地把催化剂纳米颗粒镶入到多孔的氧化硅凝胶中，首创了定向纳米列阵的制备方法，并通过改进基底，又成功地制备出超长的碳纳米管阵列，长度超过了2 mm，使碳纳米管走向应用又迈出了重要的一步。

激光蒸发法是制备单壁碳纳米管的一种有效方法。用高能 CO_2 激光或Nd/YAG激光蒸发掺有Fe、Co、Ni或其合金的碳靶制备单壁碳纳米管和单壁碳纳米管束，管径可由激光脉冲来控制。激光蒸发（烧蚀）法的主要缺点是单壁碳纳米管的纯度较低，易缠结。另外，还有科学家采用太阳能法制备单壁碳纳米管。

碳纳米管一出现，它的形貌和结构就引起了人们极大的兴趣，从而试图找了各种外形和结构的背后碳纳米管所具有的性质，并最终实现它的应用。研究人员通过理论计算与实验研究，发现碳纳米管在以下几个方面具有重要物理特性和诱人的应用前景。

1）碳纳米管的电学性质及其应用　碳纳米管的电学性质非常奇特，其轴向电阻很小，低温下可转变为超导体，可被看作一维量子导线。1992年，科研人员还发现碳纳米管随管壁卷曲结构不同而呈现出半导体或导体的特异导电性。Deforer等人已成功地用碳纳米管制成了可在室温下工作的横向碳纳米管三极管。用碳纳米管生产的晶体管，体积只有半导体晶体管的1/10。如用碳基分子电子装置取代电脑芯片，必将引发新的计算机革命，碳纳米管还可用作纳米导线、电子显微镜的相干电子源、高效场发射电子源和超级电容器等。

2）碳纳米管的力学性能及其应用　理论计算和实验表明碳纳米管具有极高的强度和极大的韧性。SWNTs的弹性模量估计可高达5 TPa，实验测得MWNTs的弹性模量平均为1.8 TPa，最高值达3.8 TPa，弯曲强度为14.2 GPa。尽管其密度仅为钢的1/7，但其拉伸强度却是钢的100倍。碳纳米管作为一维材料比碳纤维及其他纤维纯度高、缺陷少、强度及模量高，且长径比可达100～1 000，弯曲后可自动弹回，科学家们已利用其极好的刚性和弹性的特点，将其用作扫描隧道显微镜针尖，发明了能称量 2×10^{-16} g的单个病毒的纳米秤。

鉴于碳纳米管优异的力学性能，预计纳米碳管复合材料的纤维增强体可表现出优异的强度、弹性、抗疲劳性以及各向同性。比如用碳纤维作运动器材，在低应力下易断裂，变形率仅为1%；而用MWNTs与聚合物骨架制作的复合材料，在其断裂前的变形率可达15%。

3）碳纳米管的虹吸现象及其应用　开口的纳米碳管具有虹吸作用，可以用作粒子吸附剂，如果吸附高活性的粒子，纳米碳管就成了分子水平的催化剂，可以满足人们对优良催化剂的要求，这在石油工业上有着广泛的用途。纳米碳管还是优异的储氢材料，中国用等离子体氢电弧法制备出的纯度较高、平均直径为1.85 nm的单壁纳米碳管，经适当后处理，在中等压力下可储存4.2%（氢气质量除以碳纳米管与氢气质量之和）氢，常压下可释放其中的80%。

4）碳纳米管的其他性能及其应用　碳纳米管还耐酸、

耐碱、耐高温，而且可以衍生物化成为可溶性物质，可用于制备复合材料、化学传感材料和人工肌肉等。碳纳米管加入到发光高分子中可明显改善其发光性能。此外，碳纳米管是一种很好的导热材料。若依靠超声波传递热能，其传递速度可达到 10 km/s，即使将纳米管捆在一起，热量也不会从一根纳米管传到另一根纳米管，这说明纳米碳管只能在一维方向传递热能。

碳纳米管还可用在军事隐身、电池等方面。螺旋状纳米碳管的光吸收率比一般吸波材料高得多，可以用在隐形武器上。碳纳米管的层状结构还使其可以用作锂电池负极材料。

编写：冯春祥（国防科技大学）
楚增勇（国防科技大学）

参考文献

1 邹祖讳主编．复合材料的结构与性能．北京：科学出版社，1999

2 林树益，方贤拍等．玻璃纤维：高技术新材料要览．北京：中国科学技术出版社，1993

3 沃西源．国内外几种碳纤维性能比较及初步分析．高科技纤维与应用，2000，25（2）：30

4 Peebles et al．Mechanical properties of carbon fiber．Carbon Fiber，3rd ed．New York：Elsevier，1998.313

5 罗益锋．高科技合成纤维新进展．高科技纤维与应用，2000，25（4）：1

6 张旺玺．聚丙烯腈基碳纤维的新进展．高科技纤维与应用，2001，26（5）：13

7 贺福等．碳纤维工业的长足发展．高科技纤维与应用，2000，25（4）：11

8 刘洪波．PAN基高模量碳纤维的制备及其结构与性能的研究：[学位论文]．长沙：湖南大学，1995

9 李圣华．高强高模PAN基碳纤维的研制．炭素技术，1992（5）：39

10 北京化工大学．DMSO法PAN原丝小试技术鉴定．高科技纤维与应用，2001，26（2）：48

11 常维朴等．高模量碳纤维的研制通过国家验收．新型碳材料，1996，11（11）：19

12 张洪波等．制备PAN基高模量碳纤维的高温热处理技术．高科技纤维与应用，2001，26（3）：6

13 吴人洁主编．复合材料．天津：天津大学出版社，2002

14 赵稼祥．日本石墨纤维公司的沥青基碳纤维．高科技纤维及应用，2001，26（4）：28

15 于绍芬．高性能沥青基碳纤维的原料组成及结构鉴定．新型碳材料，1992，7（4）：25

16 石颖等．沥青基Y形碳纤维的熔融纺丝．新型碳材料，1995，10（3）：33

17 顾伟，潘鼎．粘胶基碳纤维．新型碳材料，1996，11（3）：9

18 李效东等．碳化硅渗透涂层粘胶基碳纤维的制备．新型碳材料，1999，14（3）：41

19 冯春祥等．含铝氧化物陶瓷纤维．高科技纤维与应用，1999，24（6）：8

20 石南林．CVD法SiC纤维的研制．“863”计划技术报告：715－17－03，1995

21 冯春祥等．SiC纤维研究进展．高科技纤维与应用，2003，28（1）：16

22 冯春祥等．含硅陶瓷纤维．高科技纤维与应用，1999，24（3）：8

23 宋永才等．含钛SiC纤维研制．“863”技术报告：715－011－016，2000

24 曹峰．耐超高温SiC纤维新型先驱体研究及纤维制备：[学位论文]．长沙：国防科技大学，2002

25 Fan X．L．，et al．Preparation of SiCONB ceramic fibers from polycarbosilane，J．Mater．Sci．Letter．，1999，18（6）：18

26 宋永才等．氮化硅纤维研究进展．高科技纤维与应用，2002，27（2）：6

27 宋永才等．氮化硅纤维研究．第六届全国复合材料会议论文．1990

28 吴人洁主编．21世纪新材料丛书：复合材料卷．天津：天津大学出版社，2000

29 楚增勇等．聚硅氮烷纤维的合成及其辐射交联反应．高分子材料科学与工程，2001，17（4）：37

30 王应德等．具备雷达波功能的三叶型SiC纤维研究．复合材料学报，2001，18（1）：42

31 王军等．掺混型SiC纤维微波吸收剂的制备．宇航材料工艺，1997，27（4）：61

32 王军等．掺混纳米Ni粉的SiC纤维的研制．高技术通讯，1996，6（11）：33

33 王亦菲等．电阻率可调的Si－Ti－C－O纤维的研制．高技术通讯，1999，9（5）：45

34 欧阳国恩等．SiC－C纤维的研制．功能材料，1994，25（4）：300

35 冯春祥等．掺杂法制备低电阻率SiC纤维的研究．功能材料（增刊），2001，32（4）：269

36 李效东等．高强度粘胶基碳纤维的制备方法．中国发明专利，00113268．7，2000

37 张清文等．BN纤维性能的提高．“863”技术报告：863－715－17－03，1993

38 张俊宝．BN先驱体热分解的研究．P1262．中国材料学会主编．2000年材料科学与工程新进展．北京：冶金工业出版社，2001

39 孙长义．高技术新材料要览：硼纤维．北京：中国科学技术出版社，1993

40 黄献聪等．俄罗斯高强高模芳香族聚酰胺纤维的现状及发展趋势．高科技纤维与应用，2000，25（1）：14

41 林德春等．芳纶纤维．沃丁柱主编．复合材料大全．北京：化学工业出版社，2000.103

42 罗益锋．环视世界高性能纤维的研究发展近况．高科技纤维与应用，2002，27（3）：7

43 黄玉东．PBO超级纤维研究进展及其表面处理．高科技纤维与应用，2001，26（1）：13

44 汪多仁．改性PBO的应用及其合成．高科技纤维与应用，2001，26（6）：27

45 丁亦平．超高分子量聚乙烯纤维．沃丁柱主编．复合材料大全．北京：化学工业出版社，2000.106

46 李志君．高性能UHMWPE纤维及其在天线罩上的应用前景．高科技纤维与应用，2000，（4）：24

47 周祚万．晶须的特点及其产业化前景分析．新材料产业，2002，（6）：71

48 毕刚等．陶瓷质晶须及其在复合材料中的应用．材料导报，1999，（5）：56

49 徐桦等．国产BP碳化硅晶须及其特性．复合材料学报，1994，（1）：15

50 吕越峰等．四脚状氧化锌晶须的制备、性能及应用．化学通报，1996，（11）：15

51 张再昌等．氧化锌晶须在功能橡胶材料中的应用．功能材料（增刊），2001，32（4）：1263

52 赵稼祥．纳米碳纤维及其应用．高科技纤维及应用，2003，28（2）：7

53 Iijima S. Helical. Microtubules of graphitic carbon. Nature, 1991, 354: 56

54 崔屾，李海燕．碳纳米管的制备研究现状．化学工业与工程，2002，19（1）：59

55 Pan Z. W., Xie S. S., et al. Very long carbon nanotubes. Nature; 394 (1998) 631

56 Liu C., Fan Y. Y., et al. Dresselhaus M. S. Hydrogen Storage in Single-Walled Carbon Nanotubes at Room Temperature. Science, 1999, (286): 1127

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

第 3 篇

聚合物基体材料

主　编　陈祥宝

编　写　陈祥宝　包建文　沈　超
　　　　张宝艳　许亚洪

审　稿　中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

第1章 概 述

先进树脂基复合材料（polymer matrix composites）是指由基体树脂和连续纤维增强体材料所构成，具有高比强度和比刚度，可设计性强，抗疲劳，耐腐蚀性能好以及具有特殊的电磁性能等独特优点的一类复合材料。和传统的钢、铝合金等结构材料相比，树脂基复合材料的密度约为钢的1/5，铝合金的1/2，其比强度、比模量明显高于钢和铝合金。使用先进树脂基复合材料代替铝合金等金属材料，可以明显减轻结构重量。

除优异的材料性能外，在制造技术方面，先进树脂基复合材料对于即使结构形状复杂的大型制件也能实现一次成形，从而使部件中零件数目明显减少，避免了过多的接头，显著降低了应力集中，减少了制造工序和加工量，大量节省原材料。先进树脂基复合材料以其独特的优点，在航空航天工业和体育用品等领域得到了大量应用，成为发展迅速、应用广泛的一类最重要的复合材料。

先进树脂基复合材料的力学、物理性能除了与纤维种类及含量、纤维的排列方向、铺层次序和层数等有关外，还与所用的树脂基体密切相关。先进树脂基复合材料的使用温度、耐环境性能、力学性能和电性能在很大程度上取决于所用的树脂基体。

本篇主要介绍先进树脂基复合材料用基体树脂材料的品种及其特点、适用范围和应用技术，也适当展示了我国在高性能树脂基体方面的科研应用成果。

1 复合材料树脂基体性能

作为复合材料基体使用的高性能树脂体系，它的各项性能，如工艺性、热物理性能和力学性能必需满足实际应用的需要。树脂基体工艺性包括在溶剂中的溶解性、熔融黏度（流动性）和黏度的变化情况（工艺窗口）。树脂的耐热性包括玻璃化转变温度（T_g）、耐热氧化稳定性、热分解温度、阻燃性能和热变形温度等，它决定了复合材料的使用温度。树脂基体的力学性能包括在使用条件下的拉伸、压缩、弯曲和抗冲击性能和断裂韧性等力学性能指标。对于某些特殊应用，树脂基体还应具有优异的电性能和耐化学性能，包括耐溶剂性，自润滑，耐腐蚀等。对于有光学使用要求的树脂，还应考虑折光指数、透明度、颜色、耐候性及光化学稳定性等。

1.1 耐热性

1）玻璃化转变温度　玻璃化转变是聚合物从玻璃态向高弹态的次级转变。在玻璃化转变温度下，聚合物的比热和比容发生突变，分子链段开始运动，线胀系数迅速增大。聚合物链段中强极性基团的存在增加分子间作用力，进而增加链密度，因此极性聚合物有相对高的 T_g。在聚合物主链和侧基的庞大刚性的基团阻碍链段的自由转动，有利于 T_g 的提高；而柔性的侧基能使链段间的距离增大，使其更易运动从而降低 T_g。因此，为了获得高的 T_g 和耐热性，先进复合材料树脂基体一般被设计成含有大量庞大刚性基团的链段。

2）热氧化稳定性　为满足航空航天领域的需要，已经发展了甚至能在300℃以上长期使用的耐高温树脂基体。动态热失重分析（TGA）可用以确定耐高温树脂基体的短期耐热性和热氧化稳定性。高温长期老化试验用以确定树脂基体的长期热氧化稳定性。热氧化稳定性主要由组成分子链的原子间键能决定。芳杂环结构，如苯和氮杂萘，具有高的键能，因而具有高的热氧化稳定性。

最稳定的聚合物是由杂环和芳香共轭结构组成的梯形聚合物。最稳定的柔性链基团为所有氢被氟和苯基取代的脂肪族化合物。—O—，—S—，—CONH—和—CO—也具有较好的热稳定性；$—SO_2—$，—NH—，亚烃基和含氯基团的热稳定性较差。对于含有苯撑基团的聚合物，其热稳定性顺序为 $p>m>o$。交联一般使聚合物的热稳定性改善。

1.2 线胀系数（CTE）

两种不同线胀系数的材料结合在一起；当温度变化时，会在界面上产生应力。如果这种线胀系数差别较大，则有可能导致界面结合的破坏。复合材料是由树脂和增强纤维组成，随着温度的变化，树脂和纤维界面会产生应力，严重时会出现界面分层。胶接构件也极易在胶接界面发生破坏。因此，高性能树脂基体必须考虑和增强材料的线胀系数匹配问题。

线胀系数可以采用TMA测定。表3.1-1为部分常用复合材料树脂基体和增强材料的线胀系数。一般来说，无机材料的线胀系数较有机高分子材料低。降低高分子材料的线胀系数的方法有以下几种：

1）在聚合物中引入有序结构，如结晶体。

2）使用庞大刚性结构，如芳杂环，减少聚合物分子链段的运动。

3）增加交联密度。

表3.1-1　部分树脂基体和增强材料的线胀系数

材料	CTE/$10^{-6}K^{-1}$	材料	CTE/$10^{-6}K^{-1}$
聚酯	70～101	酚醛	16～25
聚砜	59～86	碳纤维	3.2～12.1
环氧	59	玻璃纤维	8.46
聚酰亚胺	45～50	石英纤维	0.31

1.3 力学性能

高性能树脂基体的力学性能主要包括拉伸强度和模量、断裂伸长率、弯曲强度和模量、冲击强度和表面硬度等。这些性能会随温度、加工和固化条件的变化而改变。与其他结构材料相比，高性能树脂基体的一个重要特征是黏弹性，即其性能强烈依赖于作用温度和时间。由于存在黏弹性，高分子材料，尤其是热塑性树脂基体，在使用过程中会发生蠕变和应力松弛。

高性能树脂基体或具有刚性骨架，大分子主链上含有大量的芳杂环，有的共轭双键还以梯型结构有序排列，分子的规整性好；或具有高的交联密度。因此高性能树脂基体一般具有高的模量，但断裂伸长率和韧性偏低。表3.1-2为部分高性能树脂基体的力学性能。

表3.1-2　部分高性能树脂基体的力学性能

树脂基体	拉伸强度/MPa	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa
聚醚醚酮（PEEK）	99	145	3.8
聚醚酰亚胺（PEI）	107	148	3.37

续表 3.1-2

树脂基体	抗伸强度 /MPa	弯曲强度 /MPa	弯曲模量 /GPa
热塑性聚酰亚胺（PI（TP））	87	134	3.16
双马来酰亚胺（BMI）	84	45	3.3
热固性聚酰亚胺（PI（TS））	75	40	3.5
环氧（EP）	85	50	3.3

高性能树脂基体韧性的改善可以通过以下两个方面实现：

1）在主链结构上引入柔性链段或降低交联密度，但这可能会使树脂基体的耐热性降低。

2）在树脂基体中引入第二相。

1.4 电性能

高性能树脂在电子工业的应用增长很快，包括绝缘材料、透波材料等。因此了解高性能树脂的电性能也是极其重要的。

材料的电性能主要包括介电性能和电击穿强度。材料的介电常数指的是单位电场强度下材料单位体积内平均能量储存。介电常数的大小和材料的介电极化（电子极化、原子极化和取向极化）程度有关。

高分子材料作为绝缘材料使用时，除考虑在使用条件下耐热性、机械性能满足要求外，还需考虑材料的绝缘性能。当在某一电场作用下其介电损耗所产生的热量超过材料散发的热量时，会引起材料局部过热，随之会产生材料的击穿。高分子材料在应力作用下发生变形也会影响其击穿行为，使击穿强度下降。在这种情况下发生的击穿行为称之为电机械击穿。表 3.1-3 为部分高分子材料的电性能。

表 3.1-3 部分高分子材料的电性能

材料	电击穿强度 /V·mil⁻¹	介电常数 (60 Hz)	介电损耗角正切 (60 Hz)
环氧	400	4.02～4.79	0.005～0.038
尼龙 6	385	4.0～5.3	0.014～0.06
聚酯	300～400	2.8～4.4	0.003～0.04
氰酸酯	390	2.7～3.2	0.001～0.005
BMI	400	4.0～4.8	0.004～0.035
聚乙烯	480	2.3	<0.000 5

注：1 mil = 25.4 μm。

除各项物理、力学和电性能之外，高性能树脂的研制还需考虑树脂制备工艺是否简单，能否稳定批量生产，价格是否低廉。

2 复合材料树脂基体性能表征

2.1 复合材料树脂基体固化反应特性表征

复合材料树脂基体的固化反应特性是复合材料固化工艺的制定依据。这些固化反应特性包括：固化反应温度参数、反应热焓、凝胶时间、黏－温曲线等。

差示扫描量热分析（DSC）和差热分析（DTA）是分析树脂基体固化反应特征的常用表征技术，它们主要监测复合材料树脂基体固化反应的反应热和反应温度等，也可以表征树脂的分解、氧化降解反应等。对于复合材料树脂基体，DSC 和 DTA 主要测量树脂基体的固化反应起始温度、反应峰温、反应热焓以及固化反应峰的峰形等参数。DSC 和 DTA 测试可以采用等温模式和动态模式（恒速升温）两种。

由于复合材料树脂基体在加热固化反应过程中，树脂从固态变为流动状态、从流体状态因固化反应转变为固态等状态变化，树脂的介电性能均有显著的变化。因此，利用动态介电分析（DETA）也可以表征树脂的固化反应温度等固化反应特征。

对于在固化反应过程中有质量变化的反应，也可以用热失重分析（TGA）研究其固化反应过程。如酚醛树脂的固化反应、聚酰亚胺树脂的亚胺化过程。

凝胶时间是确定复合材料固化过程中加压点的重要参数。通常的凝胶时间测定方法为“小刀法”，也就是将凝胶盘加热至测试温度后，加入少量树脂，并开始计时，同时不断用探针状工具拨动树脂，开始时树脂的分子量较小，探针不能从树脂中挑起丝状树脂；当树脂反应至分子量足够大时，探针能从树脂中挑起丝状树脂；反应继续进行，树脂逐步从线性分子结构向三维网络状结构发展时，探针又转变到不能从树脂中拔除丝状树脂，这时树脂就达到了凝胶点。

固化度就是树脂基体的固化反应程度，也就是树脂中已经参与固化反应的活性官能团占应该参与固化反应的活性官能团的百分比。理论上讲，所有能表征基团浓度的表征方法均可测定树脂的固化度。但实际上，测定复合材料树脂基体固化度的方法主要有化学法、傅里叶红外光谱法（FTIR）和热分析法。

化学法利用化学分析的方法测定固化反应前后树脂中官能团的浓度，从而求得树脂的固化度。化学方法仅限于复合材料树脂基体固化反应的初期和反应后仍可溶解的树脂体系。

用 FTIR 法进行树脂基体固化度的测定，是根据树脂体系中反应官能团在固化前后的特征峰相对强度变化计算固化度。采用该方法有两个主要前提，一是反应基团的特征峰不受其他基团特征峰的影响，二是在树脂体系的谱图必须有一个合适的不受其他特征峰影响、相对稳定的内标峰。例如，在环氧树脂固化反应过程中，915 cm^{-1}环氧基团特征吸收峰，1 500 cm^{-1}苯环特征峰作为内标峰，两峰的面积分别为 S_{915}、$S_{1\,500}$，$S_{915}/S_{1\,500}$作为环氧基团的特征吸收峰的相对强度。固化反应前后环氧基团特征峰的相对强度分别为 $(S_{915}/S_{1\,500})_0$ 和 $(S_{915}/S_{1\,500})_t$，则树脂的固化度 α 为：

$$\alpha = 1 - (S_{915}/S_{1\,500})_t / (S_{915}/S_{1\,500})_0$$

由于树脂的固化反应均有反应热放出，而且对于同一类反应，其固化反应热与固化反应程度呈正比。因此，利用热分析法测定固化树脂的残余热，可以测定树脂的固化度：

$$\alpha = \Delta H_t / \Delta H_0$$

式中，ΔH_0 为总反应放热，ΔH_t 为一定时间时的反应热。

2.2 复合材料树脂基体物理性能表征

复合材料树脂基体的物理性能对最终复合材料的性能有重要的影响。复合材料树脂基体的主要物理性能包括树脂基体的熔点、软化点、树脂基体流变特性、树脂基体线胀系数、树脂基体吸湿率和树脂基体挥发份含量等。

对于呈结晶状态的树脂单体，如呈晶体状的双马树脂单体、氰酸酯树脂单体等，可以按照常规有机物的熔点测试方法测定，如毛细管法、显微熔点仪法（热台显微镜法）。

毛细管法的基本原理为：将少许树脂装入长度为 40～50 mm，一端封闭的毛细管中，并将其与温度计捆绑在一起放入透明加热介质（如石油醚、石蜡等）中，并以 1～2℃/min的加热速率加热升温，观察并记录样品开始变为透

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

明液体至完全变为透明液体的温度范围，这就是树脂的熔程。熔点的准确性和熔程的宽窄可以作为鉴定树脂的种类和树脂纯度的基本依据之一。

显微熔点仪的基本原理与毛细管法基本相同，不同之处在于将树脂置于带热台的显微镜下观察并记录树脂的熔程，该法不仅适合于有机小分子，也适合于聚合物熔点的测定，具体测试方法见 ASTM D2117“热台显微镜法测定半结晶聚合物熔点标准试验方法”。

不论是树脂单体还是热塑性（结晶或半结晶）聚合物，它们的熔融过程都需要吸收环境中的热量。因此，采用热分析技术（DSC 和 DTA）也可测定树脂单体和热塑性树脂的熔点。这种方法不仅可以提供树脂的熔点也提供了树脂的熔融热。热分析法测定树脂熔点可以参照 ASTM E794。

对于在室温下呈非晶态的固体或半固体状态的树脂，其软化点也是重要的物理参数之一。这类树脂包括固体环氧树脂、酚醛树脂等。国家标准 GB/T 12007.6—1989 规定了“环球法”测树脂软化点（尤其是环氧树脂）的方法，其基本要点为：测定水平铜环中的树脂，在钢球作用下，于水浴或甘油浴中，按标准规定速度加热至钢球下落 25 mm 时的温度。

复合材料树脂基体的工艺特性主要依赖于树脂基体的流变行为。树脂流变性能实际上包括固体和流体的流变行为，但真正对复合材料成形工艺有直接影响的是流体的流变行为。表征树脂流变性能的主要参数包括剪切黏度、拉伸黏度及熔融指数等。对于复合材料树脂基体的流变性能主要通过树脂的剪切黏度表征。测试剪切黏度的黏度计主要有：毛细管黏度计、同轴圆筒黏度计、锥板黏度计、落球黏度计、平行板黏度计等。

各种动态力学性能测试方法（DMTA、TBA）也可用于表征树脂的流变特性，树脂的加载频率、温度、固化状态等在它们的动态谱图中均有不同程度的响应。从谱图中可以直接得到树脂的储能模量、损耗模量、介电损耗角及复黏度等参数，并从中可以分析树脂固化过程的形态变化。

复合材料树脂基体在固化过程中，随着树脂黏度和形态的变化，其介电常数、介电损耗角等电性能参数均随之变化。因此，动态介电分析（DETA）测定树脂的电性能参数随频率、温度、时间等参数的变化规律，也能表征树脂粘度和物理状态的变化。

复合材料树脂基体的挥发分含量大小会影响复合材料构件的空隙含量，挥发份含量可以采用热失重分析（TGA）或参照 ASTM 标准方法测定。在 ASTM D 4526“气相色谱确定聚合物中挥发分方法”中提供了定量或定性测量热塑性聚合物中挥发分的测试方法。ASTM D 3530“碳纤维预浸料挥发分含量的测定”标准也可以扩展到大多数的热固性树脂基体的挥发分含量的测定。

复合材料树脂基体的吸湿率决定了复合材料的吸湿率，并直接影响复合材料的耐湿热性能、绝缘性能、介电损耗、尺寸稳定性等性能。树脂基体吸湿率的大小不仅与树脂本身有关，而且与试样的形状、比表面积以及加工手段等有关。树脂基体吸湿率测量试样可用模塑或机械加工方法制备，试样表面平整、光滑、洁净，无因加工造成的烧焦痕迹等，试样数不少于三个。试样进行吸湿试验前需进行恒重处理，以保证试验的准确性。

不同的材料的吸湿率测试条件可以根据材料的使用环境要求确定，例如，对于高温固化高性能复合材料树脂基体，通常的湿热试验条件为水煮（97℃ ± 2℃）48 h。对于中温固化体系，通常的湿热试验条件为水浸或相对湿度 95% 的环境暴露。具体试验方法及试验条件的确定见 GB/T 1034—1998。

树脂基体线膨胀系数可以通过在一定温度差的条件下，测定试样长度的变化值，并以其前后的长度变化计算得到树脂基体的线性膨胀系数。具体测试方法、计算方法及设备原理见 GB/T 1036—1989。

2.3 树脂基体的耐热性能及热稳定性表征

（1）耐热性表征

复合材料树脂基体的耐热性主要通过玻璃化转变温度、热变形温度表征。从理论上讲，在玻璃化转变过程中发生显著变化或者突变的物理性质都可以用来测量聚合物的玻璃化转变温度。当前，测试聚合物的玻璃化温度的仪器主要利用聚合物的以下几项物理性能的变化：体积变化；热力学性能变化；力学性能变化；电磁性能变化。

体积变化测试树脂基体的玻璃化转变温度的典型方法是膨胀计法（包括体膨胀计和线膨胀计法），这是最经典的玻璃化温度测试方法。其他与体积变化有关的参数（如密度、折光指数、扩散系数、热导率等）也可以用于 T_g 的测试。

树脂基体在玻璃化转变过程中，由于分子运动的变化，必然有吸热或放热发生。利用这一热力学性能测试 T_g 的方法有差示扫描量热分析（DSC）和差热分析（DTA）。这类方法操作简单，对样品的制备容易。但由于玻璃化转变是聚合物的次级转变，其热焓变化不显著，其玻璃化转变热焓容易被其他物理或化学反应热焓所掩盖，甚至由于基线的不平稳而阻碍对玻璃化转变温度的判断。尤其是热分析法对热固性树脂的玻璃化转变温度的测定更为困难。同时，升温速率对测试结果有较大的影响。

利用聚合物的力学性能尤其是动态力学性能随温度的变化已经成为测量聚合物的玻璃化转变温度的主要方法。动态热机械分析（DMTA）和扭辫分析（TBA）是目前最常用的两种动态力学测试方法。动态热机械分析（DMTA）测定的聚合物动态力学温度谱中包括三条谱线（图 3.1-1）：贮能模量（E'）、损耗模量（E''）和损耗角正切值（$\tan\delta$），根据聚合物玻璃化转变理论，E''和 $\tan\delta$ 均会出现极大值，它们出现极大值的温度就是聚合物的 T_g。但是，通常情况下，E''出现极大值的温度小于 $\tan\delta$ 出现极大值的温度。同时，也有研究人员用贮能模量（E'）的起始下降温度衡量聚合物的耐热性，他们认为当聚合物材料作为结构材料时，用这一温度衡量其耐热性更具有合理性。E'的起始下降温度小于 E''出现极大值的温度。升温速率、加载频率和应力水平等直接影响 DMTA 的测试结果，同时试样尺寸、试样材料的导热性能等因素也对 DMTA 的测试结果有影响。

由于聚合物分子运动的多重性，动态热机械分析（DMTA）除了用于研究聚合物的 α 转变（T_g），也可以表征聚合物的 β 转变、γ 转变、δ 转变等。DMTA 还可以研究材料（包括聚合物材料、陶瓷、金属）的阻尼性能，研究开发各种阻尼材料。

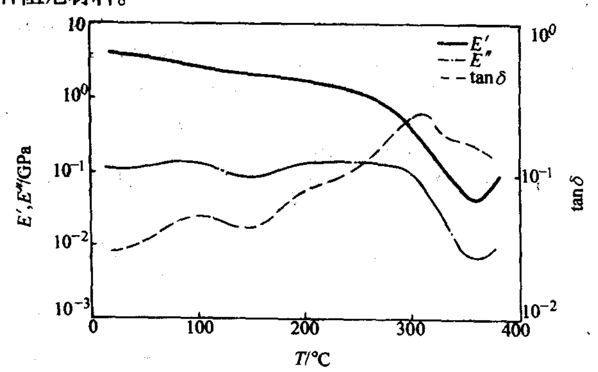


图 3.1-1 聚合物动态力学温度谱

树脂基体的静态力学性能在玻璃化转变区也有显著的变化。因此，利用热机械分析（TMA）测定树脂基体形变或相

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

对形变对温度的曲线，也是表征树脂的 T_g 的重要方法之一。影响TMA测试结果的主要因素为升温速度和试样尺寸。测量所需仪器简单易于自制，测量方法简单。但是，对于交联密度高或刚性高的热固性树脂，它们在玻璃化转变区的形变不显著，从而不能准确测量树脂的 T_g，得到的实验结果可能是树脂的热变形温度。

树脂基体的导电性和介电性质在玻璃化转变区发生明显的变化，可以利用这种特性测量树脂基体的玻璃化转变温度。动态介电分析（DETA）就是利用聚合物的介电常数和介电损耗与温度变化的关系特征来测量 T_g。

利用树脂基体的核磁共振谱（NMR）在玻璃化转变区谱线的宽度发生显著变化的特征也可以测定树脂基体的 T_g。

此外，工业上有几种耐热性试验方法，如马丁耐热温度、热变形温度和维卡耐热温度等。这些方法都有统一测试标准，用以衡量树脂基体的最高使用温度，它们具有实用性，但不像 T_g 那样有明确的物理意义。

（2）热稳定性

热失重分析（TGA）是评价树脂基体热稳定性的主要方法。TGA主要表征树脂基体的重量随温度变化的关系，监控树脂基体热分解过程，研究树脂基体的热分解机理，评估树脂基体的极限使用温度及寿命。TGA的评价指标除了树脂的起始分解失重温度外，还包括树脂的热分解速率、外推起始失重温度（最大斜率点切线与基线的交点）、终止失重温度或外推终止失重温度、拐点温度或最大失重速率温度、预定的失重百分数温度（常预定3%、5%、10%、20%、50%）等。TGA分析结果的主要影响因素是升温速率和炉内气氛。

2.4 复合材料树脂基体电性能表征

聚合物的电性能，通常是指介电常数、介电损耗角正切值、比体积电阻、比表面电阻、击穿电压、击穿强度等。对于复合材料树脂基体，最主要的电性能是介电常数、介电损耗角正切值、比体积电阻和击穿强度。

介电常数和介电损耗角正切值对透波复合材料具有极其重要的意义。它的测定可按照国家标准GB/T 1409—1988执行。介电常数和介电损耗正切值的测试结果受到测试频率、温度、湿度以及电场强度等因素的影响。

电击穿强度是以绝缘为主要功能的复合材料树脂基体的重要指标，其表征方法参考国家标准GB/T 1408.1—1999。有关树脂基体电阻参数的测定参考国家标准GB/T 1410—1989。

2.5 复合材料树脂基体力学性能表征

（1）树脂基体力学性能试样制备

1）直接浇铸法　将按照树脂配方与工艺配制好的树脂直接浇入试样模具中，按照树脂固化工艺标准固化。

2）平板浇铸加工法　将按照树脂配方与工艺配制好的树脂直接浇入规定厚度的平板模具中，按照树脂固化工艺标准固化，然后按照各种性能测试方法要求机械加工试样。

3）试样要求　表面光滑，无气泡、裂纹、杂质等缺陷。

（2）树脂基体拉伸性能试验

1）大试样实验方法　树脂浇铸体拉伸性能试样尺寸见图3.1-2。

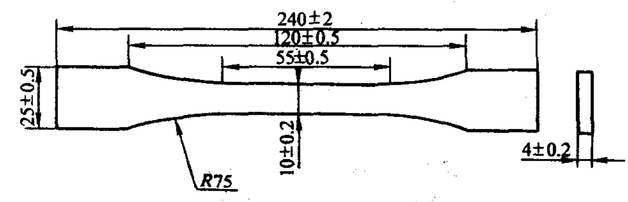


图3.1-2　树脂浇铸体拉伸性能试样

测定拉伸强度时，试验速度为（10±5）mm/min，测定弹性模量时，试验速度为2 mm/min或手动速度。

测试标准：GB/T 2568—1995 树脂浇铸体拉伸性能试验方法。

2）小试样实验方法　为了便于试样加工和节省树脂原材料，也可采用小试样测定树脂基体的拉伸性能。

试样要求：由于复合材料树脂基体均为硬质热塑性或热固性塑料，因此复合材料树脂基体拉伸性能小试样均选用GB/T 16421—1996种的Ⅰ型试样，试样尺寸见图3.1-3及表3.1-4。

测试标准：GB/T 16421—1996 塑料拉伸性能小试样试验方法。

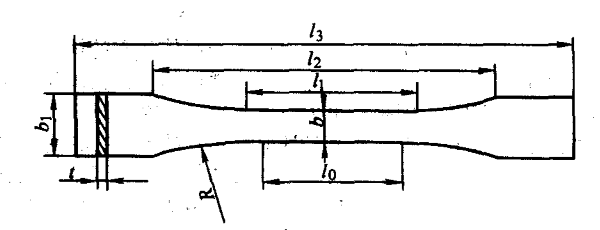


图3.1-3　树脂浇铸体拉伸性能小试样图

表3.1-4　树脂浇铸体拉伸性能小试样尺寸要求

符号	名称	试样	
		Ⅰ1	Ⅰ2
l_3	总长度最小值	75	30
b_1	端部宽度	10±0.5	4±0.2
l_1	狭的平行部分的长度	30±0.5	12±0.5
b	狭的平行部分的宽度	5±0.2	2±0.2
R	最小半径	30	12
l_0	计量标线间距离	25±0.5	10±0.2
l_2	夹具间距离	58±2	23±2
t	最小厚度	2	2

（3）树脂基体压缩性能试验

树脂基体压缩性能试样尺寸及形状见图3.1-4。测定压缩强度时，试样高度 H 为25 mm±0.5 mm；测定压缩弹性模量时，试样高度 H 为40～60 mm。试样为正方柱体或圆柱体，要求上下两端面相互平行，且与轴线垂直，两端面不平行度应小于0.04 mm。

测试标准：GB/T 2569—1995 树脂浇铸体压缩性能试验方法。

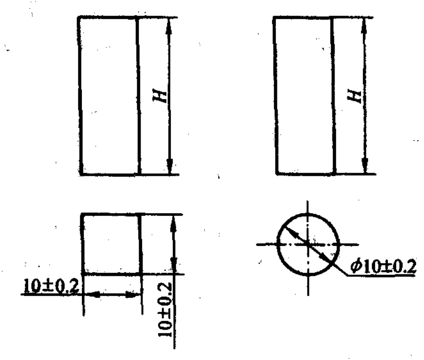


图3.1-4　浇铸体压缩试样尺寸及形状

（4）树脂基体剪切性能试验（穿孔法）

原理：采用圆形穿孔器，用压缩剪切的方式，将剪切负荷施加于试样，使试样产生剪切变形或破坏，以测定热塑性、热固性塑料的剪切强度。

树脂基体剪切性能试验试样要求如下。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

1）厚度均匀，表面光洁、平整、无机械损伤或杂质。

2）试样为边长为 50 mm 的正方形或直径为 50 mm 的圆形平板，厚度为 1.0～12.5 mm，中心孔径为 11 mm。仲裁试样厚度为 3～4 mm。如图 3.1-5 所示。

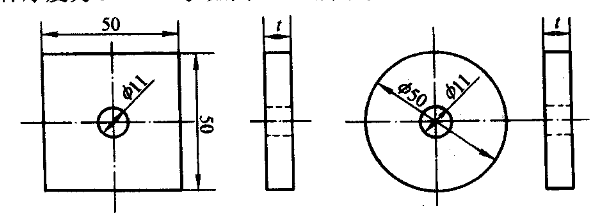


图 3.1-5 剪切试样图

3）试样制备 注塑、压制、挤出或机械加工制备试样，但不同加工方法制备的试样的测试结果不能相互比较。

测试标准：GB/T 15598—1995 塑料剪切强度试验方法。

(5) 树脂基体弯曲性能试验

树脂基体弯曲性能试验试样为长方体，试样尺寸见图 3.1-6。

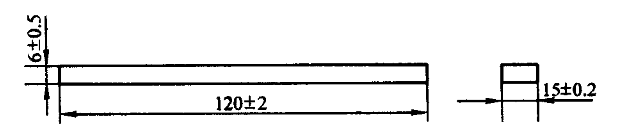


图 3.1-6 弯曲性能试样

方法：三点弯曲法，跨距 100 mm，上压头半径 5 mm ± 0.1 mm，试样支座边缘半径 2 mm ± 0.2 mm。

测试标准：GB/T 2570—1995 树脂浇铸体弯曲性能试验方法。

(6) 树脂基体冲击性能试验

原理：利用简支梁式摆锤冲击试验机测定树脂基体的冲击强度，以衡量树脂基体的韧性。

试样要求：试样包括缺口冲击试样和无缺口冲击试样，对于热塑性树脂或韧性较好的热固性树脂采用缺口冲击，而韧性较差的热固性树脂通常采用无缺口冲击。试样尺寸要求如图 3.1-7 所示。

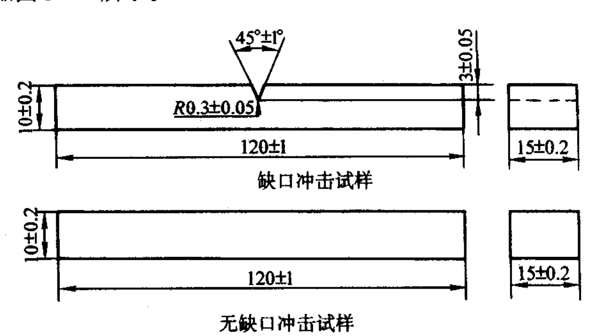


图 3.1-7 树脂浇铸体冲击试验试样

简支梁跨距 70 cm，摆锤冲击试样中心时的速度为 2.9 m/s。对于缺口冲击试验，试样在非缺口处断裂的试样作废，另取试样补充。无缺口冲击试样，断裂处在中部三分之一以外的试样应作废，并另取试样补充。测试标准：GB/T 2571—1995 树脂浇铸体冲击试验方法。

编写：陈祥宝（北京航空材料研究院）

第 2 章　高性能酚醛树脂基体

酚类化合物与醛类化合物缩聚而得的树脂统称为酚醛树脂，其中酚醛与甲醛缩聚而得的酚醛树脂最为重要，在缩聚类塑料中，以酚醛树脂为基础的塑料应用最广，产量也最大。

酚醛树脂是最早人工合成的聚合物。早在 1872 年德国化学家拜耳（A. Bayer）首先发现酚与醛在酸的存在下形成树脂状产物。1910 年巴克兰（Backeland）提出了关于酚醛树脂“加压、加热”固化的专利，成功地确立了通过“缩合反应”，即在施加高压的情况下，使预聚体发生固化的技术。他还明确指出，酚醛树脂是否具有热塑性取决于苯酚与甲醛的用量比，以及所用催化剂类型，并介绍用木粉或其他填料可以克服树脂性脆的缺点，实现了酚醛树脂的实用化和工业化生产。1911 年艾尔斯沃思（Ayleswbrth）发现了应用六基四胺可使酚醛树脂固化；1913 年德国科学家阿尔贝特(K. Ablert)发现了油溶性酚醛树脂的制造方法，为合成树脂在涂料工业上的应用带来了极大的推动力，从而确立了重要的地位。

酚醛树脂及塑料作为一种原材料易得、价格低廉、性能优异的品种，至今已有 80 多年的历史了，面对航天、航空、电子工业、汽车工业等高性技术领域的需要，科学工作者充分发挥酚醛树脂所固有的潜力，在其高性能化方面又做了大量的工作，开发了许多高性能的新品种。本章主要介绍高性能酚醛树脂近期的研究成果。

1　酚醛树脂的合成

1.1　线型酚醛树脂

酚醛树脂的合成环境为 pH 值小于 3.0，由甲醛与三官能度（苯酚、间苯二酚等）或与双官能度酚（如邻甲酚、对甲酚、2，3－二甲酚等）缩聚而成。采用三官能度的酚，则酚必须过量（通常酚与醛用量的摩尔比为 6:5 或 7:6），若酚量较少，则会生成热固性树脂，酚量增加则会使酚醛树脂相对分子质量降低，如图 3.2-1 所示。酸催化制备的线型酚醛树脂，其数均分子量（M_n）一般在 500 左右，相应的分子中酚环大约有 5 个，它是一个各种组分且有分散性的混合物，如表 3.2-1 所示。

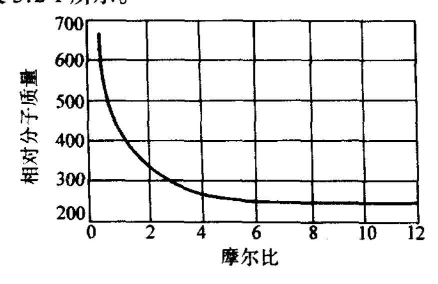


图 3.2-1　线型酚醛相对分子质量与原料量的关系

表 3.2-1　不同相对分子质量树脂的性能

组分	1	2	3	4	5
质量/g	10.7	37.5	16.4	19.5	116.0
分子量	210	414	648	870	1 270
熔点/℃	50～70	71～125	96～125	110～140	119～150
溶解度（30%乙醇）/%		3.27	6.12	7.83	9.8

由于这种树脂中酚核上尚有未反应的活性点，因而在与甲醛或六次甲基四胺作用时就转变为热固性树脂，进一步缩聚变成不熔不溶的体型产物。

1.2　热固性酚醛树脂

热固性酚醛树脂是苯酚与甲醛（过量）在碱性或酸性介质中进行缩聚，生成可熔性的热固性酚醛树脂。一般若在碱性介质中反应，则苯酚与甲醛用量的摩尔比为 6:7（pH＝8～11）。由于甲醛用量的增多，体系中含有一定量的羟甲基成分，因而热固性酚醛树脂可以通过自身加热生成不溶不熔的固化产物。

此外，通过进一步研究表明，在碱性介质中，酚与醛的加成产物羟基酚是稳定的，因此在任何摩尔比下都有二羟甲基酚和三羟甲基酚生成（表 3.2-2)。只有提高反应温度或延长反应时间才能促进它们进一步缩合成固体树脂；即使醛量不足，也能生成热固性树脂。

表 3.2-2　苯酚与甲醛油摩尔比和三羟甲基酚的含量关系

苯酚与甲醛摩尔比	1:0.5	1:1	1:1.5	1:2	1:2.5
三羟甲基酚含量/%	3.38	9.24	22.16	31.00	40.70

这时一部分苯酚将溶解于树脂中以所谓“游离酚”的状态存在。所以在碱性催化剂作用下，无论苯酚与甲醛的摩尔比如何，也只能生成热固性树脂。但是，苯酚与甲醛用量的摩尔比与热固性酚醛树脂的固化速度有关，如图 3.2-2 所示。随甲醛用量增加，树脂黏度下降、固化时间缩短。

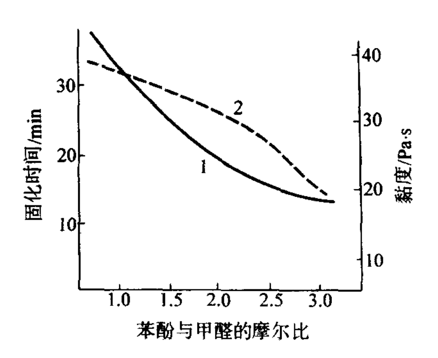


图 3.2-2　苯酚与甲醛摩尔比与树脂固化时间和黏度的关系
（黏度在 25℃下测定）
1—固化时间；2—黏度

1.3　酚醛树脂合成新进展

近期以来，酚醛树脂合成方面虽未出现划时代的进展，但在原有工艺、现有原料的基础上做了许多工作，取得了一些新的进展和突破。如采用悬浮法新工艺、改变反应介质、提高酚醛树脂的分子质量、改变反应原料合成酚醛树脂预聚物等。

（1）合成新工艺

当今酚醛树脂合成的工艺特点是：反应釜大型化，程序控制计算机化，出料冷却连续化，以及采用悬浮法合成粒状酚醛树脂等新的工艺方法。悬浮法合成酚醛树脂的过程是：悬浮聚合→固液分离→干燥→产品。这与传统工艺相比，具有节能、能连续化、粒度均匀、产品游离酚含量低、质量优

良等优点。我国也于近年对悬浮法生产工艺进行了研究，并成功地开发了可熔性酚醛树脂的悬浮法生产工艺，其性能达到了苯胺改性酚醛树脂的指标。

(2) 高相对分子质量线型酚醛树脂

通常，酚醛树脂是在水溶液中，用碱（氢氧化钠、氢氧化钾、氨水等）或酸（草酸、盐酸等）作催化剂使酚类和醛类反应而获得的。因产物易支化、不均相等原因，其相对分子质量较低。为提高酚醛树脂的分子量进行了各种尝试，结果表明，在强极性溶液中，用强酸使邻甲酚或对甲酚与甲醛反应，可得高分子量的线型酚醛树脂，其基本性能如表3.2-3所示。表3.2-4是该线型酚醛树脂与双酚A二缩水甘油醚等当量配合，所得固化产物的性能。有报道用苯酚、甲醛（摩尔比1:1）为反应原料、醋酸为反应介质、盐酸为催化剂制得的酚醛树脂的相对分子质量非常高，其（M_n）高达63 600，M_w/M_n 为6.21。也有不采用传统的酸或碱为催化剂，而用金属或磷、硫等非金属为催化剂合成酚醛树脂。结果表明，用Mg、Ca、Co、Cu、Zn为催化剂时，反应时间短，反应活性高；用P、Fe、Al、Ni为催化剂时，反应时间长，反应活性低，但都能得到高相对分子质量的酚醛树脂。如果将草酸和铝并用，即使甲醛过量时，体系也不能凝胶。用此类催化剂催化萘酚、苯酚、甲醛共缩聚体系能得到萘酚含量高的高分子量酚醛树脂。其耐热性十分优异。

表3.2-3　高相对分子质量线型酚醛树脂的各项性能

项　　目	指　　标
羟基含量/g·mol^{-1}	120
M_n	2 000～3 000
软化点	150～180
含水量/%	<1.0
M_w	5 000～10 000
游离酚含量/%	<0.2

表3.2-4　固化产物的性能

项　　目	指　　标
密度/g·cm^{-3}	1.2
拉伸强度/MPa	43
弯曲强度/MPa	106
弹性模量/MPa	2 700
压缩强度/MPa	200
冲击韧度/kJ·m^{-2}	2.0
热变形温度/℃	190～210
体积电阻率/Ω·cm 常态 沸水，2 h	 8×10^{15} 3×10^{15}
介电损耗角正切	0.03

最近，日本开发了一种高分子量的酚醛树脂材料，能在水中造粒、能注射成形、不需要六次甲基四胺做固化剂。其起始失重温度为338℃，弯曲强度为31.9 MPa，冲击强度为11.0 kJ·m^{-2}，吸水率为0.05%。

(3) 合成酚醛树脂预聚物

酚醛树脂在固化时，会释放出挥发性低分子反应产物，影响其加工性能。因此，制备固化时不放出挥发性低分子物的新型酚醛树脂具有实际意义。20世纪50年代初，美国通用电气公司首先利用烯丙基氯进行氧-烯丙基、芳环上碳-烯丙基及酚醛树脂的制备，然后在高温、无机酸催化下固化；此外已有用不饱和羧酸卤酯线型酚醛树脂低聚物，加稀释剂、引发剂进行交联固化，最近日本制备了含有马来酰亚胺的酚醛树脂低聚物（其合成反应如图3.2-3所示）。结果表明该酚醛树脂具有良好的工艺性能、耐热性能和力学性能，有广阔的应用前景。

图3.2-3　含马来酰亚胺酚醛树脂的合成

(4) 苯并噁嗪化合物

苯并噁嗪化合物是近期来日益引起人们重视的开环聚合酚醛树脂新品种，它具有一些开环聚合的优点：固化时无低分子挥发分放出、固化前为小分子单体熔体黏度低、固化内应力小等，是一类新型的有广阔发展前景的酚醛树脂品种，其详细的合成与性能见3.2节。

2　酚醛树脂的固化

酚醛树脂的固化是指酚醛树脂有线型结构转变为体型结构的化学过程。这一系列化学反应过程通常是在制品的成形中完成。因此，酚醛树脂的固化对制品的成形工艺及产物有很大的影响。

2.1　热固性酚醛树脂的固化

热固性酚醛树脂是在碱催化下由过量的甲醛与苯酚反应而得到的，含有大量可反应羟甲基。因此它可以在高温下进行固化，也可在酸性条件下低温固化。

热固性酚醛树脂在加热条件下固化反应非常复杂，不仅取决于温度，而且与制备树脂所使用的原料结构、催化剂品种等有关。经研究表明，在低于170℃时，羟甲基缩合主要是酚核间形成次甲基键及醚键，并放出低分子水分；当温度从170℃升至200℃或超过200℃时，树脂便开始更加复杂的第二阶段反应，主要是二苄基醚的进一步分解，并有少量甲醛逸出，几乎没有水分。热固性酚醛树脂固化时需加压（层压10～12 MPa，模压30～50 MPa），加压的目的是克服固化过程中产生的挥发分（溶剂、水分、固化物在热固化中产生的水分和活性甲醛等）在材料中产生孔隙和增加物料的流动性。

热固性酚醛树脂可在树脂中加入合适的无机或有机酸进行固化，如盐酸、磷酸、硫酸、对甲苯磺酸氯、石油磺酸等。固化时的主要反应是在树脂分子间形成次甲基醚键，其反应特点是反应剧烈，并放出大量的热。酸固化的热固性酚醛树脂除用于酚醛树脂浇铸料和胶黏剂外，还在高阻燃要求的复合材料上广泛应用，这部分在3.2节中将详细介绍。

2.2　线型酚醛树脂的固化及固化剂

线型酚醛树脂本身是稳定的，需要借助固化剂才能进行固化反应，形成体型结构。热塑性酚醛树脂常用的固化剂除六次甲基四胺和多聚甲醛外，工业上广泛应用的还有三羟甲基、多羟甲基三聚氰胺及多羟甲基双氰胺、环氧树脂等。六

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

次甲基四胺固化剂有很多优点：固化速度快，模压周期短，制件在高温下有较好的刚度，出模后翘曲度最小等。其他固化剂也有特点，以应用于不同的领域。

为了获得高性能的酚醛树脂材料，人们开发了新型的酚醛树脂固化剂，已获得了一定成果。用噁唑啉类化合物固化酚醛树脂，所得到的固化物在保持难燃、低烟、耐热性高的同时，又提高了韧性。日本在这方面的研究极为活跃，用噁唑啉类化合物固化聚酰胺已有公开报道，Axnland 公司的 Culbertson 等以亚苯基二噁唑啉（PBOX）为固化剂开发了一系列酚醛树脂，通常采用 1，3－PBOX（图 3.2-4）为固化剂，用游离酚含量低线型酚醛树脂，采用稀释法实施工艺，制备了高性能酚醛复合材料。

图 3.2-4　1，3－PBOX 的分子结构

除亚苯基二噁唑啉类外，苯并噁嗪、双马来酰亚胺是酚醛树脂的特殊交联剂。图 3.2-5 是平板小刀法测定的 180℃时线型酚醛树脂与苯并噁嗪的含量对凝胶化时间的影响。用苯并噁嗪固化酚醛树脂，无低分子挥发分放出，固化产物的色泽浅。图 3.2-6 是苯并噁嗪化合物的典型分子结构。

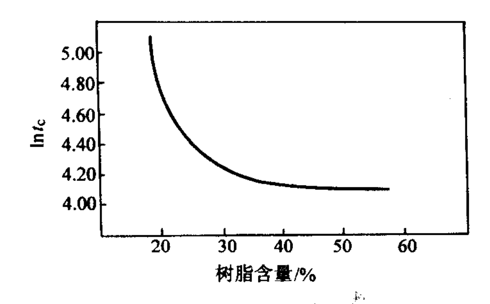


图 3.2-5　线型酚醛树脂与苯并噁嗪化合物的配比对凝胶时间的影响（温度 180℃）

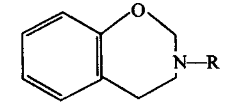


图 3.2-6　苯并噁嗪化合物的典型分子结构

由于线型酚醛树脂羟基及酚核上（羟基的邻、对位）活泼氢能同双马来酰亚胺的双键发生加成反应，因而双马来酰亚胺也是酚醛树脂的交联剂，固化过程无挥发性产物放出，交联反应在 150℃以上进行很快。据报道，双马来酰亚胺和线型酚醛树脂固化产物的初始失重温度大于 400℃，在 220℃时，弯曲强度保持率高达 75%，而且该聚物储存稳定性好。

3　酚醛树脂的改性

酚醛树脂具有良好的粘接性，固化后的酚醛树脂具有较高的耐热性和良好的介电性能。酚醛复合材料具有较高的力学性能，如玻璃钢的弯曲强度可达 110～150 MPa。但由于酚醛树脂结构尚存在一些弱点，还需加以改性克服。酚醛树脂的主要弱点在于：结构中的酚羟基和亚甲基易氧化，耐热性、耐氧化性受到影响；固化后的酚醛树脂因芳核间仅有亚甲基相连而显脆性，因而需提高其韧性；同时由于酚羟基容易吸水，影响制品的电性能、力学性能、耐碱性；成形工艺中的高温、高压也在一定程度上限制了其作为高性能复合材料基体树脂的广泛应用。因而需提高其耐热性、韧性、改善成形加工性等。

3.1　酚醛树脂的增韧

提高酚醛树脂韧性的途径大体可分为三类：①在酚醛树脂中加入外增韧物质，如天然橡胶、丁腈橡胶、丁苯橡胶等；②在酚醛树脂中加入内增韧物质，如改性酚醛树脂；③用木粉、玻璃纤维、玻璃布、石棉、棉花等增强材料来改善脆性。

（1）酚醛树脂的外增韧

用橡胶增韧酚醛树脂早有研究报道。由于橡胶是弹性体可以改进酚醛树脂的脆性与黏附性，事实上要获得最佳改性效果必须使橡胶与树脂之间发生化学反应，形成主价键，但这样又降低了酚醛树脂的其他性能。橡胶增韧酚醛树脂是在酚醛的任意阶段，加入一定量的有橡胶弹性的胶乳，使其在酚醛树脂中以 0.01～0.1 μm 的粒度分布，形成微观的两相结构，所制得的酚醛树脂在耐热性、弯曲强度、断裂伸长率及硬度不明显降低的同时，韧性得到提高；也有在可熔性酚醛树脂脱水时，添加含有阳离子表面活性剂的共轭二烯烃类胶液，使其以 10 μm 以下的粒径均一分散在酚醛树脂中，形成二相结构；采用溶剂度参数为 7～15 的热塑性树脂共混，因有良好的混溶性，也是一种简单易行的增韧途径，其结果如表 3.2-5 所示。表 3.2-6 是聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚酰胺、聚苯醚等与酚醛树脂熔融共混所得到共混物的力学性能。

表 3.2-5　热塑性树脂增韧酚醛树脂的力学性能

增韧树脂	摆锤式冲击强度 /kJ·m^{-2}	缺口冲击强度 /kJ·m^{-2}	弯曲强度 /MPa
聚氨酯，SP10	35	25	10
SP15	39	28	7
NBR	25	15	10

表 3.2-6　增韧酚醛树脂的力学性能

共混物	配比（质量比）	弯曲强度 /MPa	冲击强度 /kJ·m^{-2}
酚醛树脂/聚酰胺	90:10	180	4.0
	80:20	183	4.5
酚醛树脂/PBT	90:10	176	4.3
	80:20	178	4.8
酚醛树脂/聚苯醚	90:10	178	4.4
	80:20	180	5.0
酚醛树脂		174	3.1

（2）酚醛树脂的内增韧

用聚乙烯醇缩醛改性酚醛树脂是工业上应用比较早的改性酚醛树脂，如图 3.2-7 所示。聚乙烯醇缩醛可以改进酚醛树脂的脆性、提高黏附力和机械强度，降低其固化速度从而降低成形压力。但是由于在酚醛树脂体型结构中引进了较长的脂肪链，所以对耐热性有影响。

聚乙烯醇缩醛其改性的原理是，在加热条件下，聚乙烯醇缩醛中的羟基可以与酚醛树脂中的羟甲基发生脱水反应，形成嵌段或接枝共聚物，从而达到改性的目的。

为了减少耐热性损失，常常采用耐热性较高的聚乙烯醇缩甲乙醛，同时还加入一定比例的有机硅单体。其典型配方如下：

图 3.2-7　聚乙烯醇缩醛改性酚醛树脂

甲阶酚醛树脂	135	（质量份）
聚乙烯醇缩甲乙醛	100	（质量份）
正硅酸乙酯	30	（质量份）

向可熔性和线型酚醛树脂的混合物中，加入含有羧基的 NBR，因可熔性酚醛树脂中的羟甲基和 NBR 中的丁二烯双键、羧基起反应，使酚醛树脂和 NBR 之间化学键而紧密联接，所以既能提高弯曲强度、拉伸强度，又能提高冲击强度及断裂伸长率。表 3.2-7 是用 NBR 及羧基 NBR 增韧酚醛树脂所得到的固化物的性能。

表 3.2-7　NBR 和羧基 NBR（CTNN）增韧酚醛树脂的性能

性　　能	CTBN	NBR
摆锤式冲击韧度/$kJ\cdot m^{-2}$	11.5	4.0
弯曲强度/MPa	240	160
拉伸强度/MPa	110	70
热变形温度/℃	285	235

也有报道，用乙二醇将酚醛树脂溶解，混入聚氨酯齐聚物固化的方法；将线型酚醛树脂同含有环氧基的液体丁二烯橡胶、六亚甲基四胺、自由基引发剂混合固化等方法都能获得高冲击强度的酚醛树脂。

另一类较为常用的是用醇醚化苯酚和甲醛预聚体中的羟基，如：

这是由于它们有形成羟基苄基阳离子趋势的缘故。高羟甲基化的苯酚和过量的醇可以避免自缩合作用。

上述反应一般是在 pH5 ~ 7 和 100 ~ 120℃下进行的。采用甲醇、丁醇、异丁醇等单元醇，丁醇是最常用的。所形成的水在丁醇过量的共沸条件下进行分离。醚化后的甲阶酚醛树脂在芳香族溶剂中显示出更高的溶解度。

3.2　酚醛树脂结构改性及新品种

将酚醛树脂的酚羟基醚化、酯化、重金属螯合以及严格固化条件、改变酚醛树脂结构组成、加大固化剂用量等，都可以提高酚醛树脂的耐热性。酚醛清漆树脂与无机多元酸（例如磷酸和硼酸）的酯化反应，或其与卤氧化磷的反应，在增加酚醛树脂的耐热性和耐火焰性能方面起特别重要的作用。由于酚醛清漆的高羟基官能团与多官能团化合物的反应常导致凝胶，使用双酚类和磷酸或光气的双官能团衍生物可得线型聚合物。

（1）硼酸改性酚醛树脂

利用硼酸与苯酚的反应，生成硼酸酚酯，再与多聚甲醛或甲醛水溶液反应，生成一个含硼的酚醛树脂。其反应式如下：

由于在酚醛树脂的分子结构中引入了硼元素，硼酚醛树脂比酚醛树脂的耐热性、瞬时耐高温性能和力学性能更为优良。

预聚体可按照通常的方法用六亚甲基四胺，填充料等配制成模压用化合物，使用较高的固化温度（200℃）以便获得所需的高耐热性。如果六亚甲基四胺用环氧化合物代替，固化反应可在较低温度下（100 ~ 120℃）进行。由于酚羟基的氢被硼原子取代，所以耐水性有所提高；分子中引入了柔性较大的—B—O—键，所以脆性和机械强度有所提高；固化产物中含硼的三向交联结构，使产品的耐烧蚀性和耐中子性比一般酚醛树脂好。

用硼酸改性的对氨基苯甲醛树脂是具有很高耐高温性能的烧蚀材料。它由煮沸的二甲苯中加入了 3 mol 对胺苯酚和 1 mol 硼酸而制得，水可作为共沸化合物蒸去。所形成的三对氨基硼化物可溶于水，并具有蓝色。进一步用三聚甲醛（或甲醛水溶液）在 70℃酸性催化剂作用下反应 3 h，可得一种红色固体树脂。可用六次甲基四胺进行固化。该树脂在很高的温度或应力下的重量损失极小，2 500℃以上可得到类似硼的氮化物结构。

此外，较典型的双酚 A 硼酚醛树脂克服了苯酚、甲醛硼酚醛树脂在潮湿状态下介电性能下降的缺点，广泛应用于火箭、导弹和空间飞行器等空间技术领域，作为优良的耐烧蚀材料。其合成包括两步：首先是以氢氧化钠为催化剂，使双酚 A 和甲醛进行加成缩合反应，适当脱水，然后添加硼酸和硼砂进一步反应，然后真空脱水，制得热固性双酚 A 硼酚醛树脂。表 3.2-8 是用硼酚醛树脂制得的玻璃布层压板和玻璃纤维增强模塑料的性能。

（2）钼酸改性酚醛树脂

钼酸改性酚醛树脂同硼酸改性酚醛树脂一样，是一种具有一定特点的新型烧蚀树脂，常用耐烧蚀、隔热、消烟、消焰的场合，如它和高硅氧布（纤维）组成的复合材料可以作为火箭、导弹发动机的喷管、导火管以及它们的绝缘衬里材料。

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

表 3.2-8 硼酚醛树脂玻璃纤维增强塑料的性能

项目		苯酚甲醛硼酚醛玻璃布层压板	双酚A甲醛硼酚醛高硅氧玻纤模压料
密度/$g\cdot cm^{-3}$		1.8	0.25~0.26
泊松比		0.192~0.196	0.38~0.39
吸水率/%		0.089	159~191
弯曲强度/MPa		502	68~97
拉伸强度/MPa		367~426	226~248
压缩强度/MPa		417~579	
表面电阻率/Ω	常态	9.15×10^{14}	
	浸水	3.26×10^{9}	
体积电阻率/Ω·cm	常态	7.1×10^{15}	
	浸水	3.05×10^{9}	
介电损耗角正切		0.007	0.010~0.022

钼酚醛树脂的合成是通过化学反应的方法，使过渡性金属元素钼以化学键的形式，键合于酚醛树脂的主链中。即用金属钼的氧化物、氯化物以及它的酸类，同苯酚、甲醛反应，形成含金属钼的酚醛树脂。一般认为，钼酚醛树脂的反应是分两步进行的。

1）钼酸和苯酚在催化剂作用下，使金属钼原子联接苯酚的氧原子，生成钼酸苯酯。

$$HO-\overset{O}{\underset{O}{\overset{\|}{\underset{\|}{Mo}}}}-OH+2C_6H_5OH \longrightarrow C_6H_5-O-\overset{O}{\underset{O}{\overset{\|}{\underset{\|}{Mo}}}}-O-C_6H_5+2H_2O$$

2）钼酸苯酯再与甲醛进行加成及缩聚反应，生成钼酚醛树脂。

$$C_6H_5-O-\overset{O}{\underset{O}{\overset{\|}{\underset{\|}{Mo}}}}-O-C_6H_5+CH_2O \longrightarrow \text{[钼酚醛树脂结构]} + H_2O$$

制备时，将苯酚和钼酸投入反应釜中，搅拌并升温至60℃，在此温度下搅拌30 min后，加入37%甲醛水溶液和适量的催化剂。继续搅拌升温，恒温反应2 h，在真空条件下排除系统中的水分，制得线型深绿色钼酚醛树脂，冷却后变成绿色固体。该酚醛树脂可溶于乙醇和丙酮中，呈现出鲜艳的紫色，没有悬浮物。可采用一般线型酚醛树脂加六次甲基四胺固化的方法固化。

钼酚醛树脂是一种新型烧蚀性树脂（性能如表3.2-9所示），随着树脂中钼含量的增加，分解温度上升（表3.2-10）。钼酚醛树脂的固化温度为150~160℃，热分解温度为460~560℃，在700℃下热失重为40%左右，但一般耐热性能较好的纯酚醛树脂（如616#）在700℃时已失重100%，硼酚醛树脂在700℃失重也达到50%以上。随着钼酚醛树脂中钼含量增加，树脂耐热性明显增加。用该树脂制得的玻璃纤维增强塑料，不仅具有耐烧蚀、耐冲刷性能，而且机械强度极高，加工工艺性能好，可应用于制作火箭、导弹等耐烧蚀、热防护材料等。

（3）磷改性酚醛树脂

表 3.2-9 钼酚醛树脂性能

检验项目	检验结果
外观	深绿色固体
固体含量/%	98~99
熔点/℃	约100
聚合速度/s	50~60
水分	微量

表 3.2-10 不同钼含量的钼酚醛树脂热性能

钼含量/%	固化温度/℃	分解温度/℃	700℃下热失重/%
6.0	145	460	46.2
8.0	150	475	41.1
10.0	150	560	41.9

磷改性的酚醛树脂可由酚醛树脂用磷酸加以酯化或用氧氯化磷反应而获得。与双功能的氧氯化磷的反应见图3.2-8。该反应一般在20~60℃下，于二噁烷中进行。用磷改性的酚醛树脂在氧化介质中，显示出优异的耐热性和突出的抗火焰性，但目前在市场上还未大量供应。

图 3.2-8 磷改性酚醛树脂的合成

（4）重金属改性酚醛树脂

酚醛树脂与金属卤化物（三氯化钼、四氯化钛、六氯化钨）、金属的醇化物（三甲基氧化铝、四甲基氧化钛）或金属有机化合物（乙酰丙酮化物）反应可获耐热和抗火焰的树脂。如果这些含金属的酚醛树脂处以高温，它们的分解速度比通常的树脂慢得多。一般认为，它们与树脂中的碳原子形成金属碳化物，上述树脂着色很深，并可能含有20%的离子键合的金属。

（5）有机硅改性酚醛树脂

有机硅树脂以耐热、耐潮等优良性能已经使用了几十年，但它的机械强度较低，用它改性酚醛主要是提高酚醛树脂的耐热性和耐水性。有机硅单体改性酚醛树脂的典型反应如图3.2-9所示。

图 3.2-9 有机硅单体改性酚醛树脂的典型反应

工业上为简化改性过程，通常采用浸渍，烘干及热压。如用硅酸乙酯改性的酚醛树脂玻璃钢，就是以100份氨催化酚醛树脂，32份正硅酸乙酯，用无水乙醇稀释到55%~60%固体含量为胶液，在90~95℃下在立式浸胶机上浸渍。经烘干，热压制成航空工业用的高温玻璃布板。它是很好的烧蚀材料，并且能在200~300℃下可长期使用，已广泛用于

火箭、导弹及飞船中。此外，还有用苯基硅单体或芳基硅烷改性的酚醛树脂，可以浸渍玻璃布、玻璃纤维，也可浸渍石棉或碳纤维织物。此材料可作为航空结构材料，耐热和电绝缘及烧蚀材料。

有机硅聚合物改性酚醛树脂，一般是采用烯丙基化酚醛树脂后，同有机硅聚合物再加成反应而达到改性的目的，如图 3.2-10 所示。

图 3.2-10　有机硅聚合物改性酚醛树脂

(6) 芳烷基醚改性酚醛树脂

在酚醛树脂的合成过程中，一般情况下酚羟基不参加反应，所以其耐碱性、溶剂性、耐热氧化性等受到影响。为了克服酚醛树脂结构上的这一缺点，引进芳基或芳烷基来保护酚羟基，然后再与甲醛反应生成酚醛树脂，这类树脂除具有耐碱、吸湿性小、机械强度较高外，其耐热性和耐氧化性也极优异，可在 180～200℃下长期使用。

芳烷基醚甲醛树脂由芳烷经双氯甲基化，再经甲醇醚化后，再在傅氏催化剂作用下与苯酚发生醚交换反应，生成二个酚环的芳基醚化合物，它再与甲醛反应，制得芳烷基醚甲醛树脂，其反应式如图 3.2-11 所示。

图 3.2-11　芳烷基醚甲醛树脂的合成

在酸性催化剂作用下，发生反应生成相似于线型酚醛树脂的芳烷基醚甲醛树脂，加入各种粉状或纤维状填料，与固化剂六次甲基四胺、固化促进剂氧化镁、氧化钙以及颜料、脱模剂等经混合、辊压、粉碎加工后得到可用模压法、传递模塑法及注塑法加工成形的模塑料。

模塑料具有良好的机械强度、低吸水性、高电阻和高介电强度，对一般酸、碱稳定，可长期应用于 200～220℃的环境下，广泛应用于军工、交通、电力工业等部门。

在碱性催化剂作用下，芳烷基醚与甲醛发生反应，生成的热固性树脂可浸渍玻璃纤维或其织物。通常该树脂作为产品出现是固含量为 50%～60%的甲乙酮溶液。

芳烷基醚甲醛树脂的固化条件是 150～180℃，8～28 MPa，后固化条件是 170℃，4～6 h，为提高产品性能还应在 170～250℃下后处理 12 h。用芳烷基醚甲醛树脂制成的玻璃钢，在高温下有较高的弯曲强度保持率，在 250℃热老化1 000 h后，其弯曲强度仍保留 80%以上，在 275℃暴露 750～1 000 h 后或 300℃暴露 300 h 后，其弯曲强度的保持率仍能达到 50%以上。因此，芳烷基甲醛树脂是良好的耐高温材料，已用作于火箭外壳、火箭发动机的主体材料。

(7) 二甲苯改性酚醛树脂

由于酚醛树脂含有亲水性的酚基，既易吸潮又不耐氧化，影响电性能、耐热性等，因而出现了二甲苯改性酚醛树脂（或称酚改性二甲苯甲醛树脂）。其合成包括先由二甲苯和甲醛在酸性催化剂作用下合成二甲苯甲醛树脂，然后再将它与苯酚、甲醛进行反应。

1) 二甲苯甲醛树脂的合成　工业上常用的催化剂是用硫酸，其他催化剂还有磷酸、氢氟酸、无水三氯化铝。间二甲苯在硫酸催化下与甲醛的反应过程如图 3.2-12 所示。

图 3.2-12　二甲苯与甲醛的反应

工业二甲苯甲醛树脂的相对分子质量一般为 350～700，含有 3～6 个二甲苯环的上述（Ⅰ）～（Ⅳ）的混合物。

当二甲苯过量，硫酸（催化剂）的浓度较高时，反应主要按（Ⅰ）方式进行。当甲醛大为过量，催化剂浓度又较低时，反应物中（Ⅲ）的含量会相应提高。

2) 酚改性二甲苯甲醛树脂　二甲苯甲醛树脂在形式上虽类似于热塑性酚醛树脂，但加入六次甲基四胺不能使之固化，仅能使树脂分子质量进一步增加。若将它再与苯酚和甲醛反应，可制得热固性酚醛树脂，其反应示意图如图 3.2-13 所示。

图 3.2-13　二甲苯改性甲醛树脂的合成

已工业化生产的酚改性二甲苯甲醛树脂具有优良的性能，在玻璃钢层合板、玻璃钢层合管和玻璃纤维增强塑料中得到应用。

表 3.2-11 列举了酚改性二甲苯甲醛树脂玻璃布层合板的性能。这种玻璃布层合板经 200℃，400 h 后或 250℃，24 h后，以及经 10^{3}～10^{9} 伦琴射线辐射后，其弯曲性能无显

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

著变化，对一般酸、碱及有机溶剂均稳定。

表 3.2-11 酚改性二甲苯甲醛树脂玻璃布层合板的性能

项　　目		结　　果
弯曲强度/MPa		400～500
拉伸强度/MPa		300～350
马丁耐热温度/℃		>250
撕裂强度/MPa		300～450
表面电阻率/Ω	干态	5.9×10^{14}
	受潮后	5.7×10^{12}
介电强度/kV·mm^{-1}	干态	20.0
	受潮后	17.3
介电损耗角正切		0.005～0.009
介电常数		4.2～4.6
体积电阻率/Ω·cm	干态	6.9×10^{14}
	受潮后	4.2×10^{13}

另一个已工业化生产的主要品种是酚改性模压用二甲苯甲醛树脂。和制备线型酚醛树脂相同，苯酚和二甲苯按一定配比反应后，再在酸性催化剂下与一定量的甲醛反应，可制得可溶可熔，具有一定软化温度的固体 A 阶树脂。经粉碎后，与六次甲基四胺、填料、颜料、脱模剂等混合。使用塑炼机生产的压塑粉所制成的模压塑料制品，具有耐热性高、光泽性好、吸潮后的电绝缘性好、可供注塑等优点，其缺点是固化速度慢，有待进一步改进提高。

(8) 苯酚水杨醛酚醛树脂

苯酚水杨醛酚醛树脂是采用苯酚与水杨醛反应而制得，其合成反应式如下：

苯酚水杨醛酚醛树脂制备是在酸性催化剂作用下，使过量的苯酚与水杨醛反应，最后真空脱水，其脱水温度可达到160～180℃。由于分子结构中含有大量的苯环结构，因而其耐热性高，同时树脂的储存稳定性优异。

表 3.2-12 是苯酚水杨醛酚醛树脂与二苯甲烷二胺双马来酰亚胺树脂组成的固化产物的性能，同二苯甲烷二胺固化双马来酰亚胺的性能比较。从中看出，其耐热性、力学性能、树脂的储存稳定性都极其优异。

表 3.2-12 苯酚水杨醛酚醛树脂固化双马来酰亚胺的性能

项　　目		双马来酰亚胺/苯酚水杨醛树脂	双马来酰亚胺/二氨基二苯基甲烷
热变形温度/℃		300	262
弯曲强度/MPa	常温	85	67
	250℃	71	34
失重率（360℃、2 h）/%		12.3	15.3
黏度（30 天、30℃）/Pa·s		0.05	凝胶

注：固化条件：180℃/3 h，230℃/5 h；以 NMP 为溶剂。

(9) 酚三嗪树脂（PT 树脂）

酚三嗪树脂是耐热性较高的一类改性酚醛树脂，它具有环氧树脂一样的良好加工工艺性，同时又具有双马来酰亚胺的耐高温性能和酚醛树脂优异的阻燃性能。其典型的合成反应如图 3.2-14 所示。

图 3.2-14 PT 树脂的合成

PT 树脂是一类新型高性能复合材料基体树脂，属自固化体系，收缩率低，无挥发分放出，玻璃化转变温度（T_g）大于 300℃，极限伸长率为 3.5%。其主要缺点是合成反应时，所用原材料毒性大，其副产物需吸收，环境污染严重。因而，对于其工业化生产规模还有待于进一步研究。表 3.2-13、表 3.2-14 分别为 PT 树脂复合材料的力学性能数据。

表 3.2-13 未老化单向碳纤维/PT 树脂层合板的弯曲性能

碳纤维	室温		216℃		316℃	
	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa
T－40－UC309	1 786	174			591	158
T650/42UC322	1 919	152			559	152
T650/42UC323	1 444	175	686	163	559	155
T650/42－AS1	1 371	175	988	170	824	166
T650/42－AS2	1 417	179	896	166	788	156
T650/42－AS3	1 483	171	922	167	884	160

表 3.2-14 260℃/600 h 老化后碳纤维/PT 树脂层合板的弯曲强度

碳纤维	室温		260℃	
	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa
T650/42－UC322	1 840	187	1 264	161
T650/42－UC323	1 398	185	871	171
T650/42－AS1	1 603	190	1 085	186
T650/42－AS2	1 655	184	1 052	179
T650/42－AS3	1 649	173	1 022	170

(10) 含酰亚胺酚醛树脂

酚类、芳香族胺类与甲醛经缩聚合成的酚醛树脂，同芳香羟酸酐反应，就能制得分子内含有酰亚胺基团的改性酚醛树脂，它是一种耐热性、固化性能、储存稳定性都极其优异的新型酚醛树脂。其典型反应如图 3.2-15 所示。

将对羟基马来酰亚胺的羟基苯基氧化，生成 4－苯氧基马来酰亚胺，再在强酸作用下，使其与二苯醚和多聚甲醛反应，生成耐热性能、冲击韧性、耐湿热性能都极为优异的双马来酰亚胺改性的二苯醚型酚醛树脂（其合成反应如图 3.2-16所示）。

图 3.2-15　含酰亚胺型酚醛树脂的合成

图 3.2-16　双马来酰亚胺改性二苯醚型酚醛树脂的合成

(11) 苯并噁嗪化合物

苯并噁嗪化合物是一种新型开环聚合酚醛树脂单体，能通过开环聚合反应生成类似于酚醛树脂结构，固化时无低分子挥发分放出，制品孔隙率和收缩率低，能减少内应力和微裂纹，开环聚合前为低分子量、低黏度的环状单体，易于制备复合材料，树脂结构中含有少量的酚羟基，提高了耐热性，提高反应温度将酚羟基变为分子的醚键，韧性得到提高，因而，作为高性能酚醛树脂新制品在许多领域具有广阔的应用前景。

1)苯并噁嗪化合物(中间体)的种类　苯并噁嗪化合物一般称为 3,4-二氢-1,3-苯并噁嗪(2*H*-Dihybro-1,3-benzoxazine)最简单的合成反应如下：

图 3.2-17　双苯并噁嗪中间体的合成

从 1973 年 Schreiber 将苯并噁嗪化合物通过开环聚合反应首次应用于高分子领域开始，人们对其合成和应用又进行了许多研究工作，在采用 Holly 和 Cope 的合成方法基础上，又通过反应介质的改变和合成工艺的改进，制备了如图 3.2-17所示的中间体。

以二元酚、苯胺、甲醛为基础制备的中间体的合成如图 3.2-17 所示。

以多元酚、苯胺、甲醛为基础制备多苯并噁嗪中间体的合成如下式：

以二元胺、苯酚、为基础制备双苯并噁嗪中间体的合成如下式：

由于每种反应原料的各自差异，可以采用有机介质或水作为悬浮法工艺的反应介质，所制得的中间体的物理状态也有差异，因而能很方便地采用湿法和干法加工工艺，以充分发挥苯并噁嗪环的优异性能。

2) 苯并噁嗪中间体的结构特征　量子化学计算结果表明，苯并噁嗪中间体具有畸形的椅式结构，(噁嗪环)，同时电荷分布不均，噁嗪环中的亚甲基带有正电荷，而杂原子(N、O) 上带有负电荷。对噁嗪化合物的几种模型化合物(3-苯基-6，8-二甲基-3，4-二氢-1，3-苯并噁嗪化合物、3-苯基-6，8-二氯-3，4-二氢-1，3-苯并噁嗪化合物、3-苯基-6-甲基-3，4-二氢-1，3-苯并噁嗪化合物) 的分析表明，噁嗪环的特征红外吸收峰在945 cm^{-1} 附近，而^1H - NMR 在 4.7×10^{-6}和 5.3×10^{-6}附近出现特征峰，这与经典的计算方法符合。

3) 苯并噁嗪中间体的溶解性能　苯并噁嗪中间体作为高性能复合材料的基体树脂，除干法加工外，不可避免地要有良好的溶解性能，表 3.2-15 是常用的极性不同的溶剂溶解中间体的实验结果，从表 3.2 - 15 可见，中间体与常用的酚醛树脂稍有差别，由于受噁嗪环的影响，在无水乙醇中呈现微溶。

4) 苯并噁嗪中间体的固化性能　中间体酮酚醛树脂不一样，它不能通过及如六次甲基四胺进行固化，其固化反应主要围绕噁嗪环聚合展开。研究表明，中间体能在含有活泼氢化合物或离子型催化剂作用下开环聚合，双 (多) 苯并噁嗪中间体开环聚合后能发生固化反应，生成体型结构。

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

表 3.2-15 中间体的溶解性能

溶　剂	溶解能力
N，N-二甲基甲酰胺	溶解
丙酮	溶解
四氢呋喃	溶解
二甲苯	部分溶解
丁酮	溶解
N-甲基-2-吡咯烷酮	溶解
无水乙醇	微溶
甲苯	溶解
三氯甲烷	溶解
四氯化碳	微溶

活泼氢作用下的热环聚合。中间体结构中含有闭环不完全的部分，它带有酚羟基（含有活泼氢），同时酚核上也含有活泼氢，因而能促进其开环结合。表 3.2-16 分别是前面中间体固化温度数据（DTA 测定）。

表 3.2-16 中间体热固化温度数据

种类	DTA/℃		
	起始温度	峰顶温度	终了温度
a	190	220	265
b	233	273	303
c	205	233	252
d	129	219	265
e	167	230	265

固化产物具有优异的耐热性能，其耐热指数在 230～270℃之间（氮气中）。残碳率 60%～70%（N_2），其浇注体的力学性能和玻璃化转变温度如表 3.2-17 所示。

表 3.2-17 中间体热固化产物的性能

种类	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%	冲击韧度 /$kJ\cdot m^{-2}$	T_g/℃
a	33.4	2.0	1.87	190
b	44.7	1.5		229

除活泼氢化合物作用下的热开环外，中间体能在离子型催化剂作用下发生聚合反应，以中间体为基体树脂、以三氯化铝为催化剂制备的汽车制动材料，具有良好的工艺性能，稳定的高温摩擦系数，较高的韧性。表 3.2-18 列出了苯并噁嗪中间体同环氧树脂在叔胺催化下制备的玻璃布层合板的综合性能数据，并与聚胺-双马来酰亚胺玻璃布层合板（耐热等级为 H 级，符合 HB/Z 308—1997）的性能标准进行了比较。显然苯并噁嗪中间体为基体树脂制备的玻璃布层合板具有突出的高温力学性能。180℃时的弯曲强度为 267 MPa，其强度保持率达常态时的 50%以上，而树脂的耐热指数大于 200℃，所以苯并噁嗪中间体适用于 180℃长期使用的结构材料。

表 3.2-18 中间体玻璃布层合板的各项性能

测试项目		树脂基体种类	
		中间体-环氧树脂（ETA）	聚胺-双马来酰亚胺
密度/$g\cdot cm^{-3}$		1.78	≥1.70
吸水率（24 h）/%		0.057	
弯曲强度/MPa	常态	517	≥343.1
	180℃	267	≥176.5
层间剪切强度/MPa		67.4	≥49
表面电阻率/Ω	常态	6.5×10^{12}	≥1.0×10^{12}
	180℃		≥1.0×10^{10}
体积电阻率/Ω·cm	常态	7.3×10^{11}	≥1.0×10^{11}
	180℃	1.4×10^{10}	≥1.0×10^{9}
介电损耗角正切	常态	0.001 24	≤0.5
	180℃	0.435	

4 酚醛树脂复合材料及成形工艺进展

20 世纪 80 年代，随着对阻燃材料的迫切需求，美国西方化学公司、道化学公司、OCF 公司、INDSPEC 公司、英国帝国化学等许多大型化学公司先后研究发展了新一代酚醛树脂复合材料系统。和传统酚醛树脂复合材料相比，新一代酚醛复合材料除仍具有优异的阻燃、低发烟、低毒性能和杰出的热力学物理性能外，最大的特点是能适用于现有的复合材料的成形工艺，包括SMC、BMC、XMC、DMC、HMC、RTM、SRTM、SRIM、缠绕、拉挤、喷射和手糊工艺。

4.1 制造工艺对树脂的要求

为适应众多的复合材料制造工艺，人们合成出适应不同制造工艺的新型酚醛树脂，在传统酚醛树脂基础上，通过对酚醛树脂进行组成的重新设计，使其具有良好的成形工艺性和力学性能。表 3.2-19 是新型酚醛树脂和传统酚醛树脂的性能对比。

表 3.2-19 新型酚醛树脂和传统酚醛树脂的性能对比

性能	国产热固树脂	美国 SMC	美国拉挤	手糊
外观	棕色粘稠液体	淡黄色液体		
树脂黏度/Pa·s	1～1.5	0.135	3	0.75～2
游离酚含量/%	≤6	1.4	2.2	
固体含量/%	57～62	69	88～99	90
凝胶时间/s	90～120(160℃)	33（165℃）		

合成新型酚醛树脂系统的主要原则是：树脂应有高分子质量，以减少固化反应缩合水；分子重新设计，加入不饱和键等其他基团，提高反应速度；采用活性溶剂，减少挥发组分，催化剂应采用复合催化剂，提高催化剂的选择性。

1）酸固化体系　广泛应用于 FRP 成形工艺中，树脂体系是在碱催化下合成，可采用芳香羧酸加速固化，具有优良的成形加工性能和电气机械综合性能，并且成形周期短到与热塑性塑料相近，制品的热态刚度高，翘曲变形小。在英国市场上，已有黏度不同的酸固化体系酚醛树脂。并可依性能要求选择固化剂。尤其引人注目的是触变级酚醛树脂。可用于手糊成形中垂直制件表面，与聚酯胶衣相似，可提高制件表面质量，解决好制件表面出现的针孔，只是色泽品种少。

2）热固性酚醛树脂体系有很大潜力　反应活性的提高则是采用高邻位合成，使酚羟基邻对位上亚甲基克分子比 O/P 为 2～4。在必要情况下，采用多聚甲醛/间二苯酚催化，FRP 可以在较低反应温度下成形。在美国有采用通用 A 阶酚醛和另一种经过改性的酚醛树脂，以 1:1 比例的共混固化的体系，其反应产物的颜色为棕黑色（不同于酸固化的黄棕色）。

3）为了兼顾改善酚醛树脂的脆性，国外目前较多采用

环氧树脂、异氰酸酯树脂与酚醛共聚、热固性酚醛树脂与热塑性酚醛树脂共聚反应等方法。

4.2　复合材料成形工艺性能

新型酚醛树脂的研究和发展，极大地促进了酚醛树脂基玻璃纤维增强塑料（FRP）工艺的发展，人们不仅可以进一步完善传统酚醛缠绕、层压、模压工艺，而且还可以将酚醛树脂用于手糊、喷射、拉挤和 SMC/BMC 工艺。极大地丰富了酚醛树脂 FRP 产品的种类。

表 3.2-20 是传统酚醛树脂与新型酚醛树脂基 FRP 工艺的对比，从中可明显看出新型酚醛树脂具有优异的成形工艺性能。

表 3.2-20　传统酚醛树脂与新型酚醛树脂基 FRP 工艺对比

工艺参数	传统 FRP	新型手糊 FRP	酚醛拉挤	SMC/BMC	酚醛传递模塑（RTM）
成形压力/MPa	5.5～280	接触	13～27	3.5～10	9.8～11.7
成形温度/℃	160～180	60	130～205	135～180	150～180
成形时间/min	1 440	60	0.3～1.0	4～10	1～4

4.3　酚醛树脂复合材料的应用

酚醛树脂与各种增强材料结合可开发许多新型材料，由于酚醛树脂有较低的成本，故以热固性工程塑料、耐热性工程塑料的美称闻名于世，以其作为基体树脂制作的复合材料已广泛应用于各种领域。

电气工业：绝缘结构件、接触开关、高压电器件等。

交通运输业：汽车、火车等交通工具的制动材料，列车、地铁的风道、内部装饰板、台面、前端鼻型面、整体司机室等，船舶的内部装饰面板也是一个很大的市场。

航空航天领域：改性酚醛浸渍的纸、织物、Nomex 蜂窝等广泛地应用在舱内阻燃装饰复合材料，火箭的鼻锥、外壳、发动机喷嘴等也是采用酚醛基复合材料。

总之，酚醛基复合材料在民用、军事等众多行业都有着广泛的应用。

编写：许亚洪（北京航空材料研究院）

第 3 章　高性能环氧树脂基体

环氧树脂是分子中含有两个或两个以上环氧基团的一类高分子化合物。自 20 世纪 40 年代以来，逐渐发展成为一类包含许多类型的热固性树脂，如缩水甘油胺、缩水甘油酯以及脂肪脂环氧族环氧树脂等。环氧树脂由于具有优良的工艺性能、力学性能和物理性能，价格低，作为涂料、胶黏剂、复合材料树脂基体、电子封装材料等广泛应用于机械、电子、航空、航天、化工、交通运输、建筑等领域。

通用环氧树脂，如双酚 A 环氧树脂及其改性树脂使用普通固化剂固化后，存在吸湿大、尺寸稳定性和介电性能差、比较脆等缺点，不能满足近年来对环氧树脂的使用特性，如耐热性、吸湿率、介电性能、冲击韧性和固化性能等提出的更高要求，因此，环氧树脂改性和不同结构的新型环氧树脂得到快速发展，利用新型环氧树脂固化剂也成为环氧树脂高性能化的一种途径。本章主要介绍高性能环氧树脂复合材料基体近年来的发展情况。

1　环氧树脂的合成

高性能环氧树脂一般由含有多个活泼氢的化合物如多元胺或多元醇和环氧氯丙烷在强碱（如 KOH、NaOH）存在下缩聚反应制得。在环氧树脂的合成中，会发生环氧基和活泼氢反应而导致分子链的延长，控制环氧氯丙烷与活泼氢化合物的摩尔比和合适的反应条件，可合成不同分子质量的树脂。合成低分子质量树脂需加入过量的环氧氯丙烷，环氧当量可通过化学滴定、相对吸收定量红外光谱和 NMR 测定。在环氧树脂的合成过程中，存在一些副反应，如环氧氯丙烷和树脂的环氧端基水解、支化反应等均会影响环氧树脂的质量和固化物性能。环氧树脂的控制指标有：环氧值、无机氯含量、总氯含量、挥发分和分子质量，另外还有液体树脂的黏度或固体树脂的软化点等。

2　环氧树脂固化及固化剂

2.1　固化反应

环氧树脂含有伸张的三元环，非常容易和各种交联剂反应。固化树脂的性能不仅依赖于环氧树脂的结构，同时也依赖于固化剂的类型和用量。环氧树脂体系的固化速度由固化剂类型和用量、固化工艺条件所决定。环氧值对树脂体系的固化速度也有影响。环氧基的位置是影响环氧树脂反应活性的一个重要因素。

环氧基一般可通过以下三种机理均聚形成聚醚链：阴离子聚合（路易斯碱催化）、阳离子聚合（路易斯酸催化）和配位聚合。

阴离子：

$$\sim\!\!\sim O^- + -CH-CH-\ (\text{环氧},\ O) \longrightarrow \sim\!\!\sim O-CH-CH(-)-O- \tag{3.3-1}$$

阳离子：

$$\sim\!\!\sim {}^{+}O<(CH-CH) + -CH-CH-\ (\text{环氧},\ O) \longrightarrow \sim\!\!\sim {}^{+}O-CH-CH-O<(CH-CH) \tag{3.3-2}$$

配位：

$$L-O\sim\!\!\sim + O<(CH-CH) \longrightarrow L \leftarrow O<(CH-CH) \longrightarrow L-O-CH-CH-O\sim\!\!\sim \tag{3.3-3}$$

有机碱，如叔胺是典型的路易斯碱类环氧树脂固化剂。最普通的路易斯酸阳离子固化剂是 BF_3 络合物。金属烷基氧化物可通过配位聚合机理固化环氧树脂，目前此项研究比较活跃，可望获得实际应用。

环氧树脂的逐步加成反应在实际应用中是非常重要的，反应如下：

活泼氢：

$$\sim\!\!\sim XH + -CH-CH_2\ (\text{环氧},\ O) \longrightarrow \sim\!\!\sim X-CH-CH(OH)- \tag{3.3-4}$$

（— XH: — NH，— NH_2，— SH，— OH，— COOH+）

酸酐：

$$\text{(环状酸酐)} + -CH-CH_2-\ (\text{环氧},\ O) \longrightarrow -C(=O)-CH-CH-C(=O)-O-CH-CH-O- \tag{3.3-5}$$

异氰酸酯：

$$\sim\!\!\sim NCO + -CH-CH_2\ (\text{环氧},\ O) \longrightarrow \text{噁唑烷酮环}\ (N,\ O,\ C{=}O) \tag{3.3-6}$$

氰酸酯：

$$O-C\equiv N + -CH-CH_2\ (\text{环氧},\ O) \longrightarrow \text{噁唑啉环}\ (N,\ O,\ C-O-)$$

固化剂品种有多元胺、多元硫醇、酸酐和多元酚等，这些固化剂均可被酸和碱催化剂催化。固化剂和环氧树脂的比例是决定最终固化材料性能的重要因素。

2.2　新型固化剂

在高性能环氧树脂基体中最常用的固化剂是二氨基二苯砜（DDS）。环氧/DDS 体系的耐热性（T_g）高，但吸湿量大，湿热性能差。另外，由于交联密度高而导致该体系脆性大。为了改善环氧树脂基体的湿热性能和韧性，发展了下列多种聚醚二胺固化剂，包括：二氨基二苯醚二苯砜（BDAS）、二氨基二苯醚二苯醚（BDAO）、二氨基二苯醚双酚 A（BDAP）、二氨基二苯醚 - 6F - 双酚 A（BDAF），其结构式如图 3.3-1 所示。

此类固化剂固化的四官能环氧（TGDDM）固化物性能如表 3.3-1 所示。

$H_2N-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-NH_2$

DDS

$H_2N-C_6H_4-O-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-O-C_6H_4-NH_2$

BDAS

$H_2H-C_6H_4-O-C_6H_4-O-C_6H_4-O-C_6H_4-NH_2$

BDAO

$N_2H-C_6H_4-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-C_6H_4-NH_2$

BDAP

$H_2N-C_6H_4-O-C_6H_4-C(CF_3)(CF_2)-C_6H_4-O-C_6H_4-NH_2$

BDAF

图 3.3-1 DDS 和聚醚二胺固化剂化学结构

表 3.3-1 聚醚二胺固化 TGDDM 的性能

固化剂	吸湿量/%	干态 T_g/℃	湿态 T_g/℃	ΔT_g/℃
DDM	3.3	220	151	69
BDAS	2.3	211	158	53
BDAO	1.7	202	163	39
BDAP	1.5	204	164	40
BDAF	1.3	200	170	30

由于聚醚二胺的分子链比 DDS 长，柔软性的醚键较多，因此聚醚二胺固化的树脂韧性提高，干态耐热性稍有降低。而由于吸湿量降低，吸湿引起的性能降低较少，耐湿热性能较 DDS 明显提高。

Shell 公司开发的不含醚键的固化剂 Epon HPT 1061 与 1062，其结构式如下，由于含有大量的碳氢键，吸湿率也较 DDS 有大幅度降低。

Epon HPT 1061

$H_2N-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-NH_2$

Epon HPT 1062

$H_2N-C_6H_2(CH_3)_2-C(CH_3)_2-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_2(CH_3)_2-NH_2$

Epon HPT 1071 和 1072 树脂配合采用 1061 和 1062 固化剂，其干态耐热性（T_g）比 DDS 约降低 10℃，为 241～250℃，但吸湿率仅为 1.4%～1.6%。

3M 公司开发了以芴为骨架的各种二胺类化合物，用作环氧树脂的耐热、耐湿性固化剂，在得到极好的高温性能时，吸湿率也非常小。芴胺固化剂化学结构如下：

(芴胺结构：R1、R2、R3、R4；R_2-NH、$NH-R_3$)

图 3.3-2 所示为用（Ⅰ）和（Ⅱ）混合胺在 225℃固化双酚 A 型环氧（DGBEBA）和芴型环氧（DGEBF）的性能。固化剂（Ⅰ）含有两个仲胺，用于链的延长。（Ⅱ）是环氧树脂的固化剂，随着固化剂（Ⅱ）含量的增加，T_g 由于交联密度的提高而升高。在交联密度相当的同时，固化后的 DGEBF由于芴基的刚性结构，显示出比 DGEBA 高得多的 T_g (210℃)。尽管 DGEBF 有一个刚性的悬垂芴基，有趣的是 DGEBF固化物的韧性稍高于DGEBA。随着交联密度的降低，DGEBA和DGEBF的韧性有较大的提高，但 T_g 并没有显著的降低。

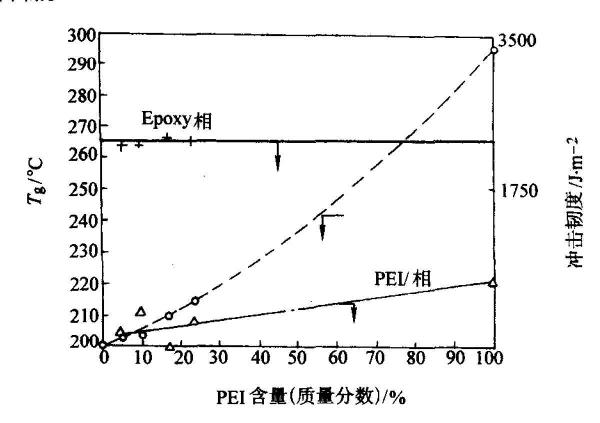


图 3.3-2 芴胺固化树脂的性能

由固化剂（Ⅰ）、（Ⅱ）或它们的混合物固化的 DGEBF，在相对湿度 100%、温度 95℃的条件下，平衡吸湿量仅为 2.2%。这显示芴基是一个憎水性非常强的结构。随着固化剂（Ⅰ）含量的增加、分子链延长，DGEBA 和 DGEBF 的吸湿量也有明显的降低。

3 环氧树脂结构与性能

环氧树脂实际上是含有不同聚合度分子的混合物，且部分分子可能支化，以及极少部分终止的基团是氯醇基团，因此，环氧树脂的环氧基含量、氯含量和分子质量分布等对树脂的固化及固化物性能有很大影响。环氧树脂的性能除与合成条件有关外，主要取决于分子结构。

环氧树脂中的缩水甘油基团是柔性链段，可以降低树脂的黏度，提高工艺性能，但同时降低了固化树脂的耐热性。提高固化环氧树脂的热和力学性能的主要途径是环氧树脂的低分子质量化和多官能度化，以提高交联密度以及引入刚性结构。当然刚性结构的引入会使溶解性降低和黏度增加，而导致环氧树脂工艺性能下降。

3.1 二缩水甘油醚树脂

双酚 A 二缩水甘油醚(DGEBA)是环氧树脂中最重要的一种，它具有流动性好，力学性能好，价格低等优点，但耐热性较差（T_g < 120℃）。只有在加入特殊的芳香胺固化剂后，才有可能应用于高性能复合材料。含有热稳定性的刚性环双酚已用于高性能环氧树脂的合成，表 3.3-2 列出一些高性能环氧树脂的结构和基本性能。结果显示，刚性环能显著提高树脂的热氧化稳定性。二缩水甘油醚的结构通式如下：

$$\underset{\backslash O /}{CH_2-CH}-CH_2-Ar\left(O-CH_2-\underset{OH}{CH}-CH_2-Ar\right)_n O-CH_2-\underset{\backslash O /}{CH-CH_2}$$

Shell 公司开发的 α，α′-双（4-羟基苯）-对-二异丙基苯二缩水甘油醚（DGEIB）是无色黏稠液体，环氧当量 240～255 g/mol，25℃时黏度大于 2 Pa·s，可用作高性能环氧树脂稀释剂。

表 3.3-2　二缩水甘油醚树脂的基本性能

结构通式：$CH_2-CH-CH_2-Ar\{O-CH_2-CH(OH)-CH_2-Ar\}_nO-CH_2-CH-CH_2$（两端为环氧基）

树脂	—Ar—	n	环氧当量 /g·mol⁻¹	树脂 T_g/℃	熔点 /℃
DGEIB			240 ~ 250	1.195 Pa·s (30℃)	
YX - 400			185		105
EXA4032			147	1.160 Pa·s (25℃)	
YX - 7			292		80
DGEBS			305		75
DGEPP		0.24	260	30	
DGEBF		0.36	305	50	132
DGEA		0.45	343	48	163
DGEFX		0.87	416	58	
DGEBF-DiMe		0.06	257		85 ~ 95
DGEBF-DiCl		0.02	270		198
DGEFD			202	125	135 ~ 145

Shell 公司的 YX4000 是结晶性的低黏度树脂，150℃时黏度为 0.02 Pa·s 左右，固化物内应力低，耐热好，用 DDM 固化后，T_g 为 206℃。

Shell 公司的 YX - 7 固化物是螺旋环型结构，用动态黏弹法测得在 50 ~ 100℃之间有一个力学松弛区，这个明显的低温松弛（β/松弛）在双酚 A 型环氧树脂中是见不到的，它在螺旋环对位邻接的芳环上被观察到。由于松弛的结果，它的拉伸强度和断裂伸长率为其环氧树脂的 2 倍左右。

双酚 S 二缩水甘油醚（DGEBS）是具有双酚 S 骨架的环氧树脂，线胀系数低，原因是固化物中砜基自身间的相互作用，以及砜基与羟基之间生成氢键，束缚了分子间的滑动。这种树脂的商业产品是大日本油墨化学工业公司的 EXA4032。

Lo 最先制备了酚酞环氧树脂（DGEPP），并从酚酞和 NaOH的平衡反应推断合成的树脂具有 4 种可能的结构。由于黄色和酞基的 IR 吸收位移（1 725 ~ 1 780 cm^{-1}），最初推测醌型结构为产品的主要组分。但是，Lin和Pearce通过液相色谱、IR、UV和NMR发展DGEOO只有一种基本的结构，即原酞。由液相色谱分离出来的纯酚酞二缩水甘油醚是一种水白色的黏稠树脂，软化点 15℃。随着分子链的延长，相对分子质量增加，黄色出现，由链延长产生的第 2 个羟基和酞基通过氢键发生相互作用，可能是黄色产生的根源。

Korshak最先制备了 9，9 - 双（4 - 羟基苯）芴二缩水甘油醚(DGEBF)，并发现此树脂用苯六酸三酐或DDM固化后，生成热氧化非常稳定的材料。Lin和Pearce发明了一种工艺制备出纯的结晶 DGEBF，熔点 132℃。急冷后，单体熔融，在 DSC 测试结果上只有一个 38℃的软化温度。DGEBF的软化和熔融温度依赖于树脂的结晶和分子量。环氧树脂中引入芴结构，由于刚性的提高，耐热性比传统环氧树脂DGEBA提高。表 3.3-3 给出了这些含有芴基环氧树脂体系的性能，固化条件为175℃下4 h，225℃后固化 2 h。DDS 固化的这些树脂体系具有较高的 T_g（> 187℃）和刚性（模量 > 2.9 MPa）。双（邻位取代的 4 - 羟基苯）芴二缩水甘油醚（DGEBF - DiMe和 - DiCL）固化树脂比 DGEPF 有较高的 T_g 和模量。

表 3.3-3　芴基环氧树脂固化性能

树脂/环氧当量/g·mol⁻¹	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4	配方 5
DGEBA/175	50	50	50	50	50
DGEBF/245					50
DGEBF - DiME/257		50			
DGEBF - DiCL/270				50	
DGEBF - Mix/269	50				
DGEBF - Mix/268			50		
DDS	43.9	44.6	43.9	43.8	45.8
模量（25℃）/GPa	3.0	3.1	3.2	3.3	2.9
T_g/℃	223	205	215	187	205

注：DGEBF - Mix/269 为 25% 9，9 - 双（4 - 羟基苯）芴，25% 9，9 - 双（3，5 - 二甲基 - 4 - 羟基苯芴）和 50%9 - （4 - 羟基苯） - 9 - （3，5 - 二甲基 - 4 - 羟基苯）芴二缩水甘油醚。

DGEBF - Mix/268 为 25% 9，9 - 双（3 - 甲基 4 - 羟基苯）芴，25% 9，9 - 双（3，5 - 二甲基 - 4 - 羟基苯芴）和 50%9 - （4 - 羟基苯） - 9 - （3，5 - 二甲基 - 4 - 羟基苯）芴二缩水甘油醚。

芴基环氧树脂由于降低了吸湿性，可用于涂料及树脂基体。但这些树脂的价格较高，成为其广泛使用的障碍。

3.2　多缩水甘油醚树脂

以提高耐热性为目的进行了多官能团环氧树脂的开发。表 3.3-4 列出了缩水甘油醚多官能团环氧树脂。

表 3.3-4　缩水甘油醚的基本性能

结构通式：$CH_2-CH-Ar-CH-CH_2$（环氧基，O 桥）

树　　脂	—Ar—	环氧当量 /g·mol^{-1}	树脂 T_g/℃	熔点 /℃
双酚 A 酚醛型	（结构式：CH_3—C—CH_3，CH_2，n，O—）	201	65	
萘环酚醛型	（结构式：O—，CH_2，n）	240～275		110～150
二环二烯酚醛型	（结构式：O—，CH_3，n）	310		65
DGE－GF	（结构式：CF_3，C，O—）			56～58
TGEPM	（结构式：(O—C$_6$H$_4$)$_3$CH）	162～220	55～85	
PGTGE	（结构式：—O—，O—）	135		
VG3101	（结构式：CH_3—C，CH_3，O—）	219		61

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

续表 3.3-4

树　脂	—Ar—	环氧当量 /g·mol⁻¹	树脂 T_g/℃	熔点 /℃
TGIC	[结构式]	103		100 ~ 104
E-1031s	[结构式]	196		92
BPTGE	[结构式]	143		
TGETA	[结构式]	204	143	

双酚 A 酚醛型环氧树脂与传统酚醛环氧树脂相比，不仅固化物的耐热性更高，和 DDS 固化后，T_g 达 224℃，并且具有良好的综合平衡性能。此商业产品由油化 Shell 环氧公司和日本油墨化学工业生产，环氧当量为 201 g/mol，熔点 65℃。

含有萘环骨架的环氧树脂，由于引入疏水性的萘环骨架，不仅耐热，且熔融黏度低，吸湿率小，黏合优异。配合 DDS 固化后，T_g 高达 300℃。

二环戊二烯苯酚型环氧树脂，由于骨架中导入环戊二烯，是柔韧性令人注目的多官能环氧树脂。

三缩水甘油醚环氧树脂与酚醛环氧相比，具有分子质量分布窄，熔融黏度低等优点。

1，3，5-三（2-羟基六氟-2-丙基）苯三缩水甘油醚环氧树脂具有极好的水解稳定性和固化性能。为进一步提高性能和降低成本，三（4-羟基苯）甲烷三缩水甘油醚得到发展。

PGTGE 是一种芳香环上直接上 3 个环氧基的树脂，固化物 T_g 高，且弹性模量高，耐水性好。

三井石油化学工业的 VG3101 是三缩水甘油醚环氧树脂，环氧当量 219 g/mol，熔点 61℃。该树脂以甲基四氢苯酐为固化剂，2-乙基-4 甲基咪唑为促进剂，于 100℃固化 3 h，230℃固化 2 h 后，固化物 T_g 为 250℃，热变形温度（HDT）为 235℃。

在苛性分散的惰性介质中，异氰酸和过量的环氧氯丙烷反应，可制得异氰酸三缩水甘油醚（TGIL）的结晶产品。1 mol异氰酸至少需要 9 mol 的环氧氯丙烷。非晶产品可以通过标准方法提纯，分离出两种外消旋产品。用甲醇作为溶剂进行萃取重结晶，得到多溶产品和低溶异构体，多溶异构体熔点为 103 ~ 104.5℃，低溶异构体的熔点为 156 ~ 157.5℃。这种树脂的商业产品是 Ciba-Geigy 的 AralditePT-810，产品为白色结晶，熔融范围 85 ~ 110℃，环氧当量为 101 ~ 111 g/mol。

TGIL 具有极好的耐侯性、粘接性能、化学稳定性、较高的热降解温度和热老化性能，可用于粉末涂料、浇注、模塑、结构层板和胶黏剂。TGIL 可由酸、酸酐、芳香胺和异氰酸热交联固化。TGIL 和选定的固化剂混合后用于浇注，如 41.7%的 TGIL 和 58.3%六氢苯二酸酐的浇注料可提供中等耐热性（T_g = 160 ~ 180℃），较好的弯曲强度（59 ~ 117 MPa）和冲击性能。

为进一步提高交联密度，合成了许多四缩水甘油醚树脂，并已商业化。由于分子中不含亲水性的 N 原子，故吸水性低，湿热性能好。

四苯乙烯四缩水甘油醚的商业产品是 Shell 公司的 E-1031s，环氧当量 196 g/mol，熔点 92℃，和 DDS 固化后，T_g 为 235℃。由对苯二醛和苯缩聚而得的四苯四缩水甘油醚具有交联密度高和吸湿率低的特点。

BPTGE 是一个耐热并具有韧性的四缩水甘油醚树脂，和 DDS 固化后，T_g 达 260℃。9，9′，10，10′-四（4-羟基

苯）蒽（TGETA）是白色固体，软化点 143℃。

3.3　缩水甘油胺树脂

缩水甘油胺树脂目前仍是高性能复合材料常用的树脂，它耐热性好，但由于 N 原子的存在，吸湿率较大。表 3.3-5 列出了一些改进的缩水甘油胺树脂。

对胺苯三缩水甘油胺（TGAP），如 Ciba 公司的 Araldite MY 0500 和 0510，它们是低黏度液体，固化速度非常快，固化物具有优良的稳定性和化学稳定性。这种树脂主要用作胶黏剂、层板和高性能涂料等，也可用作黏度改性剂和作为共聚剂以提高低反应活性树脂的固化速度。但是由于 TGAP 固化反应速度快，在选择固化剂和固化条件时应对此给予注意，即使和中等用量的脂肪胺固化时，也能放出大量的热，引起炭化，并放出烟。芳香胺在比较高的温度凝胶或有催化剂，如三氟化硼单乙胺单独或和芳香胺共同使用时也会发生这种现象。

表 3.3-5　缩水甘油胺树脂

结构通式：$CH_2-CH-Ar-CH-CH_2$（两端为环氧基，O 桥接）

树　脂	—Ar—	环氧当量 /g·mol⁻¹	黏度 /Pa·s	熔点 /℃
TGAP	>N–C₆H₄–O–	110 95～107	3（25℃） 0.55～0.85（25℃）	
TGDDM	>N–C₆H₄–CH_2–C₆H₄–N<	117～134	8～18（50℃） 3～6（50℃）	
TGBAP	>N–C₆H₄–C(CH_3)₂–C₆H₄–C(CH_3)₂–C₆H₄–N<	150～170		50
TGMBAP	>N–C₆H₂(CH_3)₂–C(CH_3)₂–C₆H₄–C(CH_3)₂–C₆H₂(CH_3)₂–N<	185～205		656
六官能	C₆H₃(–CH_2–N<)₃	96	9.2（25℃）	

通过 DSC 分析可知，TGAP 和各种芳香二胺的固化反应取决于使用的固化剂和加热速度，固化反应开始温度可以降低至 70℃。这种树脂和各种芳香胺的固化特性见表 3.3-6，反应开始和峰顶温度随着 DSC 升温速度的增加而增加。使用理想配比量的固化剂，各种芳香胺的固化速度排序如下：*m*－苯胺＞二氨基二苯甲烷＞二氨基二苯醚＞二氨基二苯砜。此树脂和芳香胺的固化反应活化应能在 40～70 kJ/mol。

芳香酸酐作为 TGAP 固化剂也是高性能树脂体系的一个发展方向。一些二苯酸酐如二苯甲酮四酸二酐（BDTA）和它的衍生物能在室温下很好地溶解并固化 TGAP，固化后树脂具有较好的物理性能。TGAP 的二苯二酐体系可用于结构胶黏剂。

4，4′－二氨基二苯甲烷四缩水甘油胺（TGDDM）由于性能价格比高，可能是最实用的高性能环氧树脂，如 Ciba 的 Araldite My 720 和 721。这种树脂具有良好的流变性能和高的官能度，适合作为高性能复合材料树脂基体，它具有优良耐热性、长时高温性能和力学性能保持率，固化收缩率低，耐化学和辐射稳定性好，也可用于高性能结构胶黏剂、结构层板和耐高能辐射材料。

表 3.3-6　TGAP 和芳香二胺的固化特性

二胺	升温速度 /℃·min⁻¹	反应峰值温度/℃ 开始	顶峰	终了	放热量 /J·g⁻¹
m－苯二胺	5 10 20	70 80 98	110 130 149	160 175 197	465.6 447.1 422.6
4，4′－二氨基二苯甲烷	5 10 20	85 95 102	138 156 168	168 190 205	443.2 428.5 399.2
4，4′－二氨基二苯醚	5 10 20	100 112 128	149 169 184	180 205 235	382.7 335.2 318.6
4，4′－二氨基二苯砜	5 10 20	110 115 130	186 201 220	235 245 268	325.8 302.3 285.9

TGDDM 和 DDS 树脂体系由于高的强度/密度比而普遍用

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

于宇航复合材料。如果 DDS 和 TGDDM 在 800℃反应，可以看到一个放热峰。树脂混合温度高，开始反应的温度也高。树脂体系放热反应的峰顶温度大约在 275℃。三氟化硼单乙胺可以加速固化反应，最高玻璃化转变温度约为 240℃。通过 FTIR 研究，在 177℃下，TGDDM/DDS 体系的 3 个主要反应是伯胺－环氧和环氧－羟基的反应，在固化反应最后阶段主要形成醚。

等当量 DDS 固化 TGDDM 树脂的性能如表 3.3-7 所示。固化树脂在 150℃具有高的性能保持率。

表 3.3-7 TGDDM/DDS 体系固化后的性能

组分与性能	A	B	C
My720	100		
My721		100	
XU My722			100
DDS	44	49	50
拉伸强度/MPa			
25℃	59	48	58
150℃	45	52	
拉伸模量/GPa			
25℃	3.7	3.9	4.2
150℃	2.6	2.6	
断裂伸长率/%			
25℃	1.8	1.3	1.6
150℃	1.9	2.3	
弯曲强度（25℃）/MPa	90	127	125
弯曲模量（25℃）/MPa	3.5	3.7	4.0
压缩强度			
极限强度/MPa	230		
屈服强度/MPa	130		
压缩模量/GPa	1.9		
热变形温度/℃	238		
T_g/℃	177	265	240
吸湿率/%			3.7

固化条件：A 和 B 为 80℃、2 h，100℃、1 h，150℃、4 h，200℃、7 h。C 为 180℃、2 h，210℃、2 h。

α，α′－双（4－氨基苯）－对－二异丙基苯－N，N，N′，N′－四缩水甘油醚（TGBAP）和 α，α′－双（3，5－二甲基－4－氨基苯）对二异丙基苯－N，N，N′，N′－四缩水甘油醚（TGBAP）是另外二种商业化的高性能四官能团环氧树脂，如 Shell 的 Epon HPT 1071 和 1072。它们是低熔点的褐色树脂，T_g 分别为 23℃和 41℃，由于分子链的延长，使树脂中亲水性 N 原子的含量降低，并降低了树脂流动性对温度的敏感性，100℃时的黏度为 0.02～0.03 Pa·s。TGMAP 较 TGBAP 进一步改善了湿热性能和耐热性。用高性能芳香胺固化的这两种树脂的性能列入表 3.3-8。由于使用含有大量甲基的芳香胺固化剂进一步降低了吸湿量，湿热性能保持率有较大提高。

表 3.3-8 TGBAP 和 TGMBAP 的固化物性能比较

组分与性能	A	B	C	D
Epon HPT 1071	100			
Epon HPT 1072		100		
Epon 825			100	
Epon HPT 1061				100
Epon HPT 1062				100
DDS	41.5	53.8	53.2	110
T_g/℃	429	241	239	232
吸湿量/%①	3.6	2.1	1.4	1.2
弯曲强度/MPa②				
室温	140	140	130	124
93℃	90	97	90	90
弯曲模量/GPa②				
室温	3.9	3.4	304	3.0
93℃	3.0	2.9	3.2	2.7
弯曲强度保持率/%	65	70	68	72
弯曲模量保持率/%	70	86	96	89

① 沸水浸 48 h。
② 93℃水浸 2 周。

因为在室温下这两种树脂都是固态，所以需要加热或添加稀释剂（如 DGEBA）来改善工艺性能。一般是树脂或树脂混合物加热到 150～170℃，加入芳香固化剂，便可得到均一的树脂固化剂混合物。

提高耐热性，降低吸湿率的另一个方法是在环氧树脂骨架中引入卤素基团。

4 环氧树脂增韧

环氧树脂最大的弱点是韧性较差，固化后的环氧树脂性脆，耐冲击性较差，容易开裂。因此用于高性能复合材料，需要对其进行改性。目前增韧环氧树脂的途径有以下几种。

1）用弹性体、热塑性树脂或刚性颗粒等第二相来增韧改性。

2）用热塑性树脂连续地贯穿于热固性树脂中形成互穿网络来增韧改性。

3）通过改变交联网络的化学结构（如在交联网络中加入“柔性段”）以提高网链分子的活性能力来增韧。

4）由控制分子交联状态的不均匀性来形成有利于塑性形变的非均匀结构来实现增韧。

4.1 橡胶弹性体增韧

具有活性端基的弹性体分子可以通过活性端与环氧基的反应而嵌段进入环氧的交联网络中，因此增韧效果明显优于一般橡胶。常用的增韧弹性体有液体端羧丁腈（CTBN）、液体无规羧丁腈橡胶、液体端羟基丁腈橡胶、丁腈羟－异氰酸酯预聚体、端羟基聚丁二烯、液体端羟基硅橡胶、液态聚硫橡胶、端聚醚弹性体等。要实现增韧，除弹性体应与固化前的树脂相容外，还必须在固化后形成以弹性体为主的颗粒状分散相。橡胶弹性体对环氧树脂的增韧效果取决于分散相（基体）结构及界面键合等因素。

在众多的增韧剂中，研究最早的为端羧基丁腈橡胶（CTBN）。在交联密度高、网链刚性大的环氧体系中，橡胶拉伸撕裂的耗能就占重要地位。在交联密度较低的体系中，颗粒诱发基体耗能过程则是主要的。断裂力学研究表明：（CTBN）颗粒脱胶或断裂后所形成孔洞的塑性体膨胀和颗粒或孔洞所诱发的剪切屈服变形是 CTBN 增韧环氧树脂体系中存在的两种主要增韧机理。影响 CTBN 增韧效果的主要因素

有：CTBN 中丙烯腈含量、CTBN 的添加量、固化剂、固化温度、环氧基体平均网链长度及官能团数目。

CTBN 增韧环氧树脂体系在力学性能方面有显著改善（表 3.3-9）。但由于用以改性的橡胶仍有小部分溶解于基体中，因而引起树脂体系弹性模量与玻璃化转变温度有所下降。使用核壳橡胶增韧剂，可消除这一影响。如在 50% DGEBA 和 50% DGEBF 混合环氧中加入 7.5% 的核壳橡胶，环氧树脂的韧性有较大提高，而 T_g 没有因加入增韧剂有降低。

表 3.3-9　CTBN（15）改性双酚环氧树脂的力学性能

性　　能	未改性	改性
拉伸强度/MPa	73.1	95.8
断裂伸长率/%	4.8	9.0
弹性模量/GPa	2.8	2.7
断裂韧性/$kJ\cdot m^{-2}$	0.18	5.3～5.8

4.2　热塑性树脂增韧

为提高环氧树脂的韧性并保持其模量，采用高相对分子质量或低分子官能齐聚物的热塑性树脂增韧改性环氧树脂体系。桥联-裂纹钉锚模型适合于定性与定量描述强韧热塑性粒子的增韧行为。

1）桥联约束效应　热塑性树脂往往具有与环氧树脂相当的弹性模量和远大于基体的断裂伸长率，这使得桥联在已经开裂脆性环氧树脂基体表面的延性热塑性颗粒对裂纹扩展起约束闭合作用。

2）裂纹钉锚　颗粒桥联不仅对裂纹前缘的整体推进起约束限制作用，分布的桥联力还对桥联点处的裂纹起钉锚作用，从而使裂纹前缘呈波浪形的弓出。

用聚醚砜（PES）改性胺固化环氧树脂，其典型配方是用 100 份四官能环氧树脂同 15 份 PES 混合，加 80 份芳香胺固化剂，溶解于二氯甲烷中，加入 1 份 2－乙基－1，4－二甲基咪唑，在 50℃真空下加热 8 h，再在 150℃下加热 2 h，然后于 180℃下固化 2 h。在固化物的结构中，可观察到二相微结构分布。这些分散相拟制了裂纹的生长和扩展，提高了破坏能，故改善了固化化物韧性和粘接强度。

用耐热性高的热塑性聚醚酰亚胺（PEI）改性环氧树脂，同样可以提高韧性。PEI 预先在 120℃真空下干燥 24 h，再溶解于二氯甲烷中，室温下同 TGDDM 混合，混合物在油浴上加热 100℃，除去二氯甲烷，混合物由清澈均一的粘性液体变成玻璃状时，升温到 135℃，在搅拌下慢慢加入 DDS。PEI 的含量对断裂能和玻璃化转变温度的影响如图 3.3-3 所示。

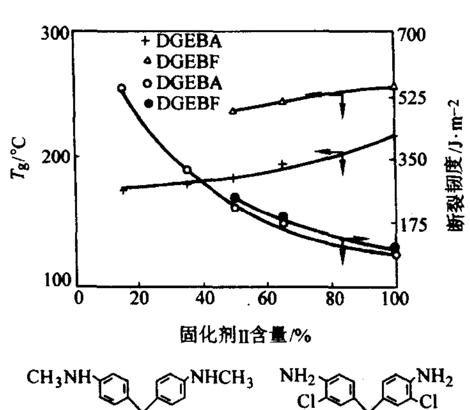


图 3.3-3　PEI 改性环氧树脂的冲击韧度 T_g

热塑性树脂的增韧效果一般比橡胶增韧效果差，但通过选择合适的热塑性树脂，则可以起到在改善韧性的同时，不影响环氧树脂体系的模量和玻璃化转变温度。

端胺基芳醚酮具有很好的增韧效果。它们可由 4，4′－二氟二苯甲酮和双酚 A 缩聚，然后由 4－氨基苯封端齐聚，齐聚物的分子质量由 4，4′－二氟二苯甲酮和双酚 A 的比例控制。图 3.3-4 为齐聚物的结构。

BPAPK

t-BPK

t-MePK

图 3.3-4　端胺基芳醚酮的化学结构

氢醌和甲基氢醌的胺封端齐聚物是半结晶物，而且丁基氢醌和双酚 A 的胺封端齐聚物是非晶的。非晶物和环氧树脂可在 120～150℃下混合，半晶的氢醌齐聚物在所有的商品环氧树脂中均不溶，甲基氢醌的胺齐聚物在它的熔点 230℃以上才能和 Epon 828 混合。

固化剂 DDS、DDM 按环氧树脂当量加入，用不同胺封端的芳醚酮齐聚物增韧的环氧树脂的热、力学和结构性能见表 3.3-10。随着齐聚物用量的增加，断裂能提高，但玻璃化转变温度下降。在交联固化时相的分离是韧性提高的根源。这些树脂的结构取决于增韧剂的用量。

表 3.3-10　端胺基芳醚酮改性 Epon 828 的性能

组成	加入量/%	T_g/℃	模量/GPa	断裂韧度/$J\cdot m^{-2}$	相分离
7000－Mn BPAPK/Epon 828－DDS	0	213	2.5	315	—
	20	145	2.6	903	A
	30	145	2.5	1 386	B
	40	145	2.5	2 338	B
21000－Mn BPAPK/Epon 828－DDM	0	185	2.3	280	—
	10	175	2.4	516	A
	20	160	2.4	891	—
	25	160	2.4	1 348	B
3200－Mnt－BPK/Epon 828－DDS	0	213	2.5	315	—
	30	180	2.7	905	B
	40	160	2.7	875	B
4600－Mnt－BPK/Epon 828－DDS	30	165	2.6	880	A/B
	40	165	2.7	1 274	B
5000－Mnt－MePK/Epon 828－DDS	0	213	2.5	315	—
	10	195	2.6	318	—
	20	195	3.0	359	—

注：A—基体为连续相；B—增韧剂为连续相。

4.3　热致液晶增韧

热致液晶聚合物（TLCP）增韧环氧树脂能提高环氧树脂的韧性，又能确保不降低环氧树脂其他力学性能和耐热性，自 20 世纪 90 年代以来引起了普遍的关注。如用 2% 热致液晶聚合物来改善环氧树脂，其断裂韧性可提高 20%。随着 TLCP 含量的增加，材料的韧性大幅度提高，弯曲模量基本不变，玻璃化转变温度略有升高。固化后的体系为两相

结构，热致液晶聚合物以原纤的形式存在于环氧树脂连续相中，TLCP的形态则取决于它与环氧树脂的混合方式。少量热致液晶聚合物原纤的存在可以阻止裂缝，提高脆性基体的韧性，而不降低材料的耐热性和刚度。与热塑性树脂相比，当液晶聚合物的用量是热塑性树脂的25%~30%时，就可以得到同样的增韧效果。

5　高性能环氧基复合材料

5.1　高性能环氧基复合材料性能

环氧树脂的改性集中在两个方面：一是改善湿热性能以提高使用温度，主要通过合成新型结构环氧树脂和固化剂来实现；另一是提高韧性，以提高复合材料的损伤容限，主要通过采用新型固化剂和增韧剂来实现。目前已经有大量高性能环氧树脂基体研制成功，如Hercules公司的8552、Ciba－Geigy公司的R6376、ICI公司的977－3、北京航空材料研究院的3234、5228、5288和LT－01等。除热稳定性和湿热性能提高外，这些树脂体系的最主要的特点是韧性大大提高。表3.3-11为部分高性能环氧基复合材料基体的最高使用温度，表3.3-12~表3.3-24为部分高性能环氧树脂基复合材料的典型力学性能和耐湿热性能。

表3.3-11　高性能环氧树脂基体的使用温度

树脂牌号	使用温度/℃	生产单位
977－1	82	ICI
977－2	93	ICI
977－3	132	ICI
8552	121	Hercules
R6376	130	Ciba-Geigy
3234	80	航材院
5228	130	航材院
5288	130	航材院
LT－01①	80~130	航材院

① LT－01是一种可在低温（70~80℃）固化的高性能环氧复合材料基体。

表3.3-12　G803/3234碳纤维织物增强环氧复合材料力学性能

性　能	测试温度			试验方法
	室温	80℃	－55℃	
经向拉伸强度/MPa	756	748	733	Q/6S 1138—1994
经向拉伸弹性模量/GPa	69	65	64	
泊松比	0.064	0.063	0.061	
经向压缩强度/MPa	557	437	538	Q/6S 1143—1994
经向压缩弹性模量/GPa	64	60	61	
纵横剪切强度/MPa	118	99	120	GB/T 3355—1982
纵横剪切弹性模量/GPa	4.2	4.0	4.7	
层间剪切强度/MPa	68	56		Q/6S 1142—1994
经向弯曲强度/MPa	924	772		Q/6S 1141—1994
经向弯曲弹性模量/GPa	59	62		Z9—1279—1992

表3.3-13　G803/3234碳纤维织物增强环氧复合材料耐湿热性能

性　能		测试温度		试验方法
		室温	80℃	
经向压缩强度/MPa	典型值C	421	343	Q/6S 1143—1994
	典型值D	328	340	
经向压缩弹性模量/GPa	典型值C		51	
	典型值D		52	
经向弯曲强度/MPa	典型值A	696		Q/6S 1141—1994
	典型值B	890		
	典型值C	712		
	典型值D	600		
	典型值A	58		
	典型值B	60		
	典型值C	61		
	典型值D	57		
层间剪切强度/MPa	典型值A	52		Q/6S 1142—1994
	典型值B	62		
	典型值C	45		
	典型值D	47		
纵横剪切强度/MPa	典型值C	97	68	GB/T 3355—1982
	典型值D	96	60	
纵横剪切弹性模量/GPa	典型值C	4.0	3.5	
	典型值D	4.0	4.7	

注：A—将试样放入盛有蒸馏水的容器中，置于100~105℃烘箱内处理48 h。

B—将经A条件处理的试样立即进行100~105℃的24 h烘干处理。

C—湿热处理的条件为试样放置在70℃及相对湿度大于95%的湿、热环境中处理750 h。

D—湿热处理的条件为试样放置在70℃及相对湿度大于95%的湿、热环境中处理1 000 h。

表3.3-14　T300/5228环氧复合材料力学性能

性　能	测试温度			试验方法
	室温		130℃	
	最低值	典型值	典型值	
纵向拉伸强度/MPa	1 650	1 744		GB/T 3354—1999
纵向拉伸弹性模量/GPa	110	137		
横向拉伸强度/MPa	60	81		
横向拉伸弹性模量/GPa	7.0	8.8		
纵向压缩强度/MPa	1 000	1 230		GB/T 3856—1983
纵向压缩弹性模量/GPa	100	110		
横向压缩强度/MPa		212		
横向压缩弹性模量/GPa	7.0	9.3		
纵横剪切强度/MPa		124		GB/T 3355—1982
纵横剪切弹性模量/GPa		4.4		

续表 3.3-14

性　能	测试温度			试验方法
	室温		130℃	
	最低值	典型值	典型值	
层间剪切强度/MPa		106	63	JC/T 773—1982（1996）
纵向弯曲强度/MPa	1 500	1 780	1 250	GB/T 3356—1999
纵向弯曲弹性模量/GPa	110	130	137	

表 3.3-15　T300/5228 环氧复合材料韧性性能

性　能		测试温度	试验方法
		室温	
横向拉伸强度/MPa	典型值	81	GB/T 3354—1999
横向拉伸弹性模量/GPa	典型值	8.8	
横向拉伸断裂应变/%	典型值	0.96	
开孔拉伸强度/MPa	典型值	333	HB 6740—1993
开孔压缩强度/MPa	典型值	341	HB 6741—1993
边缘分层/$J\cdot m^{-2}$	典型值	348	HB 7071—1994
Ⅰ型极限应变能释放率 G_{IC}/$J\cdot m^{-2}$	典型值	227	HB 7402—1996
Ⅱ型极限应变能释放率 G_{IIC}/$J\cdot m^{-2}$	典型值	1 105	HB 7403—1996
冲击后压缩强度（6.67 J/mm²）/MPa	典型值	190	NASA－RP－1142

表 3.3-16　T800/5288 环氧复合材料力学性能

性　能		测试温度		试验方法
		室温	130℃	
纵向拉伸强度/MPa	典型值	2 630		GB/T 3354—1999
纵向拉伸弹性模量/GPa	典型值	172		
纵向拉伸泊松比	典型值	0.35		
横向拉伸强度/MPa	典型值	62		
横向拉伸弹性模量/GPa	典型值	7.0		
纵向压缩强度/MPa	典型值	1 480		GB/T 3856—1983
纵向压缩弹性模量/GPa	典型值	169		
横向压缩强度/MPa	典型值	213		
横向压缩弹性模量/GPa	典型值	8.1		
纵横剪切强度/MPa	典型值	109		GB/T 3355—1982
纵横剪切弹性模量/GPa	典型值	3.9		
层间剪切强度/MPa	典型值	107	58	JC/T 773—1982（1996）
纵向弯曲强度/MPa	典型值	1 830	1 780	GB/T 3356—1999
纵向弯曲弹性模量/GPa	典型值	151	134	

表 3.3-17　T800/5288 环氧复合材料韧性性能

性　能		测试温度	试验方法
		室温	
开孔拉伸强度/MPa	典型值	464	HB 6740—1993
开孔压缩强度/MPa	典型值	274	HB 6741—1993
边缘分层/$J\cdot m^{-2}$	典型值	371	HB 7071—1994
Ⅰ型极限应变能释放率 G_{IC}/$J\cdot m^{-2}$	典型值	470	HB 7402—1996
Ⅱ型极限应变能释放率 G_{IIC}/$J\cdot m^{-2}$	典型值	765	HB 7403—1996
冲击压缩强度（4.45 J/mm²）/MPa	典型值	272	BSS—7260

表 3.3-18　T300/LT－01 低温固化环氧复合材料力学性能

性　能		测试温度		试验方法
		室温	130℃	
纵向拉伸强度/MPa	典型值	1 560	1 550	GB/T 3354—1999
纵向拉伸模量/GPa	典型值	136	130	
纵向拉伸泊松比	典型值	0.31	—	
纵向压缩强度/MPa	典型值	1 380	1 224	GB/T 3856—1983
纵向压缩模量/GPa	典型值	136	130	
面内剪切强度/MPa	典型值	83.7	67.9	GB/T 3355—1982
面内剪切模量/GPa	典型值	4.90	4.11	
短梁剪切强度/MPa	典型值	94.6	65.5	JC/T 773—1982(1996)
纵向弯曲强度/MPa	典型值	1 627	1 321	GB/T 3356—1999
纵向弯曲模量/GPa	典型值	135	133	
横向压缩强度/MPa	典型值	215	—	GB/T 3856—1983
横向压缩模量/GPa	典型值	8.1	—	
横向拉伸强度/MPa	典型值	43.7	—	GB/T 3354—1999
横向拉伸模量/GPa	典型值	8.1	—	

表 3.3-19　T300/LT－01 低温固化环氧复合材料耐湿热性能

性　能		测试温度	试验方法
		130℃	
纵向压缩强度/MPa	典型值	964	GB/T 3856—1983
开孔压缩强度/MPa	典型值	272	HB 6740—1993
短梁剪切强度/MPa	典型值	43.6	JC/T 773—1982(1996)
弯曲强度/MPa	典型值	1 045	GB/T 3356—1999
弯曲模量/GPa	典型值	121	

注：湿态试样为 95～100℃水煮 48 h。

表 3.3-20　T700/LT－03 低环氧温固化复合材料力学性能

性　能		测试温度		试验方法
		室温	80℃	
纵向拉伸强度/MPa	典型值	2 377	2 310	GB/T 3354—1999
纵向拉伸模量/GPa	典型值	120	120	
纵向拉伸泊松比	典型值	0.316	—	
纵向压缩强度/MPa	典型值	1 074	926	GB/T 3856—1983
纵向压缩模量/GPa	典型值	128	7.2	

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

续表 3.3-20

性　能		测试温度		试验方法
		室温	80℃	
面内剪切强度/MPa	典型值	104	83.8	GB/T 3355—1982
面内剪切模量/GPa	典型值	4.7	4.1	
短梁剪切强度/MPa	典型值	75	62	JC/T 773—1982(1996)
纵向弯切强度/MPa	典型值	1 497	1 198	GB/T 3356—1999
纵向弯曲模量/GPa	典型值	120	113	
横向压缩强度/MPa	典型值	128	96	GB/T 3856—1983
横向压缩模量/GPa	典型值	7.2	6.8	
横向拉伸强度/MPa	典型值	42.8	34.6	GB/T 3354—1999
横向拉伸模量/GPa	典型值	7.3	6.78	

表 3.3-21　T700/LT-03 低温固化环氧复合材料韧性

性　能		测试温度	试验方法
		室温	
$G_{\mathrm{I}C}$/J·m^{-2}	典型值	309	HB 7402—1996
$G_{\mathrm{II}C}$/J·m^{-2}	典型值	761	HB 7403—1996
边缘分层/J·m^{-2}	典型值	241	HB 7071—1994
开孔拉伸强度/MPa	典型值	482	HB 6740—1993
开孔压缩强度/MPa	典型值	277	HB 6741—1993
冲击后压缩强度（4.45 J/mm）/MPa	典型值	195	BSS 7260

表 3.3-22　IM-7/977-3 环氧复合材料力学性能

性　能		测试温度	
		室温	-60℃
纵向拉伸弹性模量/GPa	平均值	2 510	2 430
纵向拉伸强度/MPa	平均值	162	158
横向拉伸强度/MPa	平均值	64.1	
横向拉伸弹性模量/GPa	平均值	8.34	
纵向压缩强度/MPa	平均值	1 680	
纵向压缩弹性模量/GPa	平均值	154	
纵横剪切弹性模量/GPa	平均值	4.96	
层间剪切强度/MPa	平均值	127	
纵向弯曲强度/MPa	平均值	1 765	
纵向弯曲弹性模量/GPa	平均值	150	

表 3.3-23　IM-7/8552 环氧复合材料力学性能

性　能		测试温度			
		-55℃	25℃	91℃	93℃
纵向拉伸强度/MPa	典型值	2 570	2 721	2 535	
纵向拉伸弹性模量/GPa	典型值	163	164	163	
横向拉伸强度/MPa	典型值	174	111		92
横向拉伸弹性模量/GPa	典型值	19	11.7		10.3
纵向压缩强度/MPa	典型值		1 688	1 481	

续表 3.3-23

性　能		测试温度			
		-55℃	25℃	91℃	93℃
纵向压缩弹性模量/GPa	典型值		149	162	
横向压缩强度/MPa	典型值		304	226	
横向压缩弹性模量/GPa	典型值		12.5	10.8	
纵横剪切强度/MPa	典型值		120		106
层间剪切强度/MPa	典型值		137	93.7	
纵向弯曲强度/MPa	典型值		1 860		
纵向弯曲弹性模量/GPa	典型值		151		
冲击后压缩强度/MPa			213		

表 3.3-24　T800H/R6376 环氧复合材料力学性能

性　能		测试温度		
		-55℃	室温	82℃
纵向拉伸强度/MPa	平均值	2 480	2 480	2 480
纵向拉伸弹性模量/GPa	平均值	156	147	
纵向拉伸应变/%	平均值	1.44	1.50	1.41
泊松比	平均值	0.31	0.31	0.32
横向拉伸强度/MPa	平均值	64	78	63
横向拉伸弹性模量/GPa	平均值	10.7	8.7	8.4
横向拉伸应变/%	平均值	0.62	0.93	0.80
纵向压缩强度/MPa	平均值		1 791	1 584
纵向压缩弹性模量/GPa	平均值		147	157
纵横剪切强度/MPa	平均值		200	200
纵横剪切弹性模量/GPa	平均值		16.7	15.6
纵横拉伸应变/%	平均值		5.94	7.17
层间剪切强度/MPa	平均值		125	82
纵向断裂强度/6.895 kPa	平均值		2.5	

5.2　高性能环氧基复合材料应用

复合材料在航空上的应用大体上经过了三个阶段。开始以等代设计选择飞机的非承力或次承力结构，采用韧性较低的复合材料制造各类活动口盖、壁板、舱门等。随后采用优化设计的方法，选用具有一定韧性的复合材料制成了承力构件垂尾、方向舵、平尾等。20 世纪 80 年代末 90 年代初，高性能环氧基复合材料已经扩大应用到机翼、机身等主承力构件。先进战斗机如：Rafale、EFA、JAS39、Lavi、F22 和 F35 等均在主承力部件上大量使用复合材料，用量达到 25%～30%。高性能环氧基复合材料在飞机上的部分应用见表 3.3-25。

表 3.3-25　高性能环氧基复合材料在飞机上的应用

复合材料	生产单位	使用机型	使用部位
IM7/997-2	ICI	歼击机	机翼、蒙皮
IM7/8552	Hercules	直升机	主承力结构
T300/R6376	Ciba	大型运输机	中央翼盒
G803/3234	航材院	直升机	各种承力结构
T300/5228	航材院	歼击机	次承力结构
T300/LT-01	航材院	大型运输机	腹鳍等承力构件
T300/LT-03	航材院	无人机	机翼、机身

编写：沈　超（北京航空材料研究院）
陈祥宝（北京航空材料研究院）

第 4 章　双马来酰亚胺树脂基体

双马来酰亚胺（简称 BMI 或双马）是以马来酰亚胺为活性端基的双官能团化合物，其通式如式（3.4-1）所示。

$$R_1, R_2\text{-马来酰亚胺}-N—R—N-\text{马来酰亚胺}-R_1, R_2 \quad (3.4\text{-}1)$$

20 世纪 60 年代末期，法国罗纳－普朗克公司首先制出 M－33BMI 树脂及其复合材料。从此，由 BMI 单体制备的 BMI 树脂开始引起了愈来愈多人的重视。BMI 树脂具有与典型的热固性树脂相似的流动性和可模塑性，可用与环氧树脂类同的工艺方法进行加工成形；同时，BMI 树脂具有良好的耐高温、耐辐射、耐湿热、吸湿率低和线胀系数小等优良特性，克服了环氧树脂耐热性相对较低和耐高温聚酰亚胺树脂成形温度高压力大的缺点，因此，近 20 年来，BMI 树脂得到了迅速发展和广泛的应用。本章第 4 节列出了目前在各种高新技术领域应用，已商品化的主要 BMI 树脂品种。

我国在 20 世纪 70 年代初开始 BMI 的研究工作，当时主要针对电器绝缘材料、砂轮胶黏剂、橡胶交联剂及塑料添加剂等，20 世纪 80 年代后，国内开始了对先进 BMI 复合材料树脂基体的研究，获得了一定的科研成果，已商品化的 BMI 树脂主要有 QY8911、QY9511、5405、5428、5429 和 4501 等。

1　BMI 的物理性能

1.1　BMI 单体

1）BMI 单体的合成　早在 1948 年，美国人 Searle 就获得了 BMI 的合成专利。此后 Searle 法的改进合成了各种不同结构和性能的 BMI 单体。一般来说，BMI 单体的合成路线为［式（3.4-2）］：首先，2 mol 马来酸酐与 1 mol 二元胺反应生成双马来酰亚胺酸，然后双马来酰亚胺酸环化生成 BMI。选用不同结构的二胺和马来酸酐，并采用适合的反应条件、工艺配方、提纯及分离方法等，可获得不同结构与性能的 BMI 单体。

$$2\,\text{马来酸酐} + H_2N\text{-}R\text{-}NH_2 \xrightarrow{\text{戊醚}} \text{双马来酰亚胺酸} \xrightarrow{\text{脱水环化}} \text{BMI} \quad (3.4\text{-}2)$$

2）物理性能　BMI 单体多为结晶固体，脂肪族 BMI 一般具有较低的熔点，而芳香族 BMI 的熔点相对较高；不对称因素（如取代基）的引入将使 BMI 晶体的完善程度下降，熔点降低。一般来说，为了改善 BMI 树脂的工艺性能，在保证 BMI 固化物性能满足要求的条件下，希望 BMI 单体有较低的熔点。表 3.4-1 列出了几种常见二苯甲烷型 BMI 单体的熔点。

表 3.4-1　几种常见 BMI 单体的熔点

R	熔点/℃	R	熔点/℃
CH_2	156～158	$(CH_2)_6$	137～138
$(CH_2)_2$	190～192	$(CH_2)_8$	113～118
$(CH_2)_4$	171	$(CH)_{2\,10}$	111～113

续表 3.4-1

R	熔点/℃	R	熔点/℃
$(CH_2)_{12}$	110～112		198～201
$—CH_2—C(CH_3)—CH_2—$			＞340
			307～309
		$—CH_3$	172～174
$—C(CH_3)—(CH_2)_2—$	70～130		307～309
$—CH_2—$	154～156		＞300
$—O—$	180～181		
$—SO_2—$	251～153		

常用的 BMI 单体，一般不溶于普通有机溶剂，如丙酮、乙醇等，只能溶于二甲基甲酰胺（DMP）、N－甲基吡咯烷酮（NMP）等强极性溶剂。

3）化学性质　由于 BMI 单体邻位两个羧基的吸电子作用使双键成为贫电子键，因而 BMI 单体可通过双键与二元胺、酰肼、酰胺、硫氢基、氰尿酸和羟基等含活泼氢的化合物进行加成反应；同时，也可以与环氧树脂、含不饱和键化合物及其他 BMI 单体发生共聚反应；在催化剂或热作用下也可发生自聚反应。BMI 的固化及后固化温度等条件与其结构密切相关。

1.2　BMI 固化物

BMI 单体本身在适当的条件下可发生自聚，并发生交联反应，基本反应如下：

$$n\,\text{BMI} \xrightarrow{\triangle} [\text{聚合物}]_n \xrightarrow{\triangle} \text{交联固化物} \quad (3.4\text{-}3)$$

BMI 固化物由于含有酰亚胺及交联密度高等而具有优良的耐热性，使用温度一般在 177～230℃，T_g 一般大于 250℃。表 3.4-2 列出了一些 BMI 固化物的耐热性能。对脂肪族 BMI 固化物，随着亚甲基数目的增多，固化物的起始热分解温度（T_d^i）下降，芳香族 BMI 的 T_d^i 高于脂肪族 BMI，同时 T_d^i 与交联密度等也有较密切的关系，在一定范围内，T_d^i 随交联密度的增加而升高。

表 3.4-2　常见 BMI 固化物的耐热性能

R	T_d /℃	失重率 /%	聚合条件 /h·K⁻¹
$(CH_2)_2$	435	—	1/195＋3/240
$(CH_2)_6$	420	3.20	1/170＋3/240

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

续表 3.4-2

R	T_d /℃	失重率 /%	聚合条件 /h·K^{-1}
$(CH_2)_8$	408	3.30	1/170 + 3/240
$(CH_2)_{10}$	400	3.10	1/170 + 3/240
$(CH_2)_{12}$	380	3.20	1/170 + 3/240
⌬—O—⌬	438	1.10	1/170 + 3/240
⌬—CH_2—⌬	452	1.40	1/185 + 3/（240～260）
CH_3—⌬	462	0.10	1/（175～181）+ 3/240

BMI 固化物结构致密，缺陷少，因而具有较高的强度和模量。但同时由于固化物的交联密度高、分子链刚性大而使其呈现出较大的脆性，表现为抗冲击性差、断裂伸长率和断裂韧性低。

BMI 固化物的热分解过程复杂，不同结构的 BMI 的热分解过程不同，主要有以下几种形式。

1）脂肪族 BMI 的固化物热分解一般发生在酰亚胺环间 -R- 链中的 C—C 键，其中主要是酰亚胺环附近的 C—C 键，其反应式见式（3.4-4）。

$$N-CH_2-R\sim \longrightarrow N^{+}-CH_2 + R\cdot \qquad (3.4\text{-}4)$$

2）芳香族 BMI 固化物的分解机理不同于脂肪族 BMI 固化物，其起始分解是马来酰胺环的分解，其反应式见式（3.4-5）。

$$-CO;\quad N-C=O;\quad X \qquad (3.4\text{-}5)$$

影响 BMI 固化物分解过程的因素较多，要提高其热分解温度，应从单体质量、交联程度及分子结构等多方面予以考虑。

2 BMI 树脂的改性

虽然 BMI 树脂具有良好的力学性能和耐热性能等，但未改性的 BMI 树脂存在熔点高、溶解性差、成形温度高、固化物脆性大等缺点，其中韧性差是阻碍 BMI 树脂应用和发展的关键。目前 BMI 树脂的改性主要有如下几个研究方向：①提高韧性。随着尖端科学和宇航技术等的不断发展，对材料的性能提出了越来越高的要求，比如在航空领域内，要提高复合材料减重效率，就要求复合材料有较高的韧性；②改善工艺性。尽管 BMI 树脂的成形温度远低于耐高温聚酰亚胺树脂，但仍要高于环氧体系。BMI 树脂预浸料也较环氧预浸料黏性差，这给复合材料的制备带来一定困难。此外，新技术新工艺，如树脂传递模塑和膜渗透技术等成形工艺的发展也给 BMI 树脂成形工艺性提出了新的要求。因此改进工艺的发展也是 BMI 树脂改性的一个重要方面；③降低成本。价格是任何一类产品都必须关心的问题，除通过扩大原材料生产规模等手段降低原材料的价格外，采用高效率低成本的成形技术也越来越得到复合材料工作者的重视。

BMI 树脂的改性方法较多，其中绝大多数改性围绕树脂韧性展开。BMI 树脂的增韧改性主要有如下几种：①与烯丙基化合物共聚；②芳香二胺等扩链；③环氧改性；④热塑性树脂增韧；⑤芳香氰酸酯树脂改性；⑥合成新型单体等。此外，对 BMI 的工艺改性等方面也有不少研究，下面将对几种主要改性方法加以简要叙述。

2.1 与链烯基化合物的共聚改性

用于 BMI 树脂改性的链烯基化合物有多种，其中烯丙基化合物是目前 BMI 增韧改性途径中最普遍获得成功的一种。烯丙基化合物与 BMI 单体共聚后的预聚物稳定、易溶、黏附性好、固化物坚韧、耐热耐湿热，并具有良好的电性能和力学性能等，适合作涂料、模塑料、胶黏剂及先进复合材料树脂基体。

烯丙基化合物一般在室温下非常稳定，即使在高温或加入引发剂时也很难自聚，这是由于自由基与烯丙基单体作用，存在着加成和转移两种反应，如式（3.4-6）、式（3.4-7）所示。

$$R\cdot + CH_2{=}CH{-}CH_2\sim \longrightarrow \begin{cases} RCH_2\dot{C}HCH_2\sim \\ RH + CH_2{=}CH{-}\dot{C}H\sim \rightleftharpoons \dot{C}H_2{-}CH{=}CH\sim \end{cases} \qquad (3.4\text{-}6)$$

$$R\cdot + CH_2{=}CH{-}\dot{C}H\sim \longrightarrow CH_2{=}CH{-}\underset{}{\overset{R}{CH}}{-} \qquad (3.4\text{-}7)$$

加成反应形成的自由基较活泼，与烯丙基单体继续作用仍然存在着上述两种竞争反应，而转移反应形成的自由基因共轭作用十分稳定，不再起加成或转移反应，往往与初期自由基或自身双基终止，起到缓聚或自动阻聚作用。

烯丙基化合物与 BMI 单体的固化反应机理比较复杂，一般认为是马来酰亚胺环的双键（C═C）与烯丙基首先进行双烯加成反应生成 1:1 的中间体，而后在较高温度下酰亚胺环中的双键与中间体进行 Diels - Alder 反应和阴离子酰亚胺齐聚反应生成高交联密度的韧性树脂。其反应如式（3.4-8）所示。

$$OH;\ CH_2{-}CH{-}CH_2 + N{-}AR \longrightarrow CH{-}CH_2{-}CH_2{-}N{-}AR;\ R \longrightarrow \cdots \longrightarrow \text{交联固化物} \qquad (3.4\text{-}8)$$

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

(1) 烯丙基双酚 A 改性 BMI

烯丙基化合物种类较多，在 BMI 改性体系中应用最多最广泛的是 *O*，*O'* – 二烯丙基双酚 A (DABPA) [式 (3.4-9)]。另外还有二烯丙基双酚 S、烯丙基芳烷基酚树脂、烯丙基醚酮树脂、烯丙基环氧树脂、*N* – 烯丙基芳胺及其他烯丙基化合物等。

$$H_2C{=}CH{-}CH_2 \quad CH_3 \quad CH_2{-}CH{=}CH_2 \qquad HO{-}C_6H_3{-}C(CH_3)_2{-}C_6H_3{-}OH \tag{3.4-9}$$

二烯丙基双酚 A 在常温下为琥珀色液体，黏度为 12～20 Pa·s。最具代表性的二烯丙基双酚 A 改性 BMI 是 XU292 体系。

XU292 体系是原 Ciba – Geigy 公司于 1982 年研制而成，其主要由二苯甲烷型双马来酰亚胺 (MBMI) 与 DABPA 共聚而成。若配比和条件适当，预聚体可溶于丙酮，且在常温下放置一周以上无分层现象，预聚体的软化点也比较低，一般为 20～30℃，制得的预浸料具有良好的黏附性。表 3.4-3～表 3.4-6 分别为 XU292 体系的黏度特性数据、固化物基本性能、耐湿热性能及 XU292/石墨纤维复合材料性能。从 MBMI/DABPA 树脂的凝胶固化曲线 (见图 3.4-1) 上可以看到有两个反应转变峰，分别为加成反应 (低温峰) 和成环反应 (高温峰)。

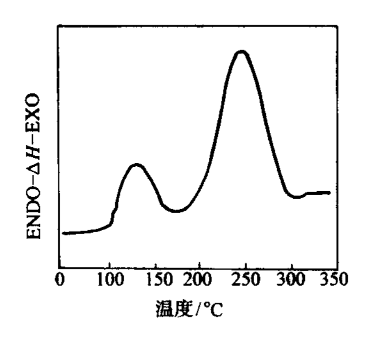


图 3.4-1　MBMI/DABPA 树脂的凝胶固化曲线

体系Ⅰ、体系Ⅱ和体系Ⅲ分别代表 MBMI/DABPA 的摩尔比分别为 1:1、1:0.87 和 1:1.12 三个配方体系。

表 3.4-3　XU292 体系的黏度

100℃时预聚时间/h	体系Ⅰ	体系Ⅱ	体系Ⅲ
初始	0.75	0.85	0.64
2	0.89	0.99	0.71
4	0.95	1.01	0.78
6	1.04	1.13	0.87
8	1.10	1.24	0.98
16	2.00	—	—

表 3.4-4　XU292 固化树脂体系性能

性　　能	体系Ⅰ	体系Ⅱ	体系Ⅲ
拉伸强度/MPa			
25℃	81.6	93.3	76.8
149℃	50.7	69.3	—
204℃	39.8	71.3	—
拉伸模量/GPa			
25℃	4.3	3.9	4.1

续表 3.4-4

性　　能	体系Ⅰ	体系Ⅱ	体系Ⅲ
149℃	2.4	2.8	—
204℃	2	2.7	—
断裂伸长率/%			
25℃	2.3	3.0	2.3
149℃	2.6	3.05	—
204℃	2.3	4.6	—
弯曲强度/MPa	166	184	154
弯曲模量/GPa	4.0	3.98	3.95
压缩强度/MPa	205	209	—
压缩模量/GPa	2.38	2.47	—
压缩屈服率/%	16.8	13.6	—
HDT/℃	273	285	295
T_g (TMA) /℃	273	282	287
T_g (DMA) /℃			
干态	295	310	—
湿态	305	297	—

注：湿态为 30℃、100%湿度下两周。
　　固化工艺：180℃/2 h + 250℃/6 h。

表 3.4-5　XU292 体系的湿热性能

性　　能	体系Ⅰ	体系Ⅱ
拉伸强度/MPa		
25℃	66	88.2
149℃	29.6	47.5
拉伸模量/GPa		
25℃	3.77	3.78
149℃	1.86	2.15
断裂伸长率/%		
25℃	2.1	3.4
149℃	1.95	3.2
吸湿率/%	1.4	1.47

注：30℃、100%湿度下两周。

基于国内原料的 MBMI/DABPA = 0.87 (摩尔比) 树脂体系性能列于表 3.4-7。该体系同样具有良好的力学性能和耐热性能，但由于原材料质量较差，其性能略低于 XU292 体系。

表 3.4-6　XU292/石墨纤维复合材料性能

性　　能	体系Ⅰ	体系Ⅱ
层间剪切强度/MPa		
25℃	113	123
177℃	75.8	82
232℃	59	78
177℃ (湿)①	52	53
25℃ (老化)②	—	105
177℃ (老化)②	—	56
弯曲强度/MPa		
25℃	—	1 860
177℃	—	1 509
177℃ (湿)①	—	1 120

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

续表 3.4-6

性 能	体系 I	体系 II
弯曲模量/GPa		
25℃	—	144
177℃	—	144
177℃ (湿)[①]	—	142

① 71℃、95%湿度下放置两周；

② 232℃老化 1 000 h。

注：纤维规格 AS-4-12 K；固化工艺：177℃/1 h+200℃/2 h+250℃/6 h。

表 3.4-7 MBMI/DABPA 共聚树脂体系性能

性能	测试结果	性能	测试结果
拉伸强度/MPa	69	T_g/℃	310
拉伸模量/GPa	4	热变形温度/℃	280
伸长率/%	1.73	T_d^i/℃	370
弯曲强度/MPa	170	吸湿率/%	3.5
弯曲模量/GPa	3.9	BMI/T300 复合材料的 CAI 值/MPa	156
简支梁冲击强度/MPa	8.4		

注：树脂固化工艺：150℃/1 h+180℃/3 h+250/4 h。

最近，Ciba-Geigy 公司开发的另外一种 BMI 单体——RD85-101［式 (3.4-10)］，此单体与 DABPA 共聚后，预聚体的粘度小，适于热熔法制备预浸料。该体系在保持优良的力学性能和耐热性能的同时，并具有良好的工艺性。

(3.4-10)

用 DABPA 改性 BMI 虽能较显著地提高树脂的韧性，但仍不能达到高韧性树脂水平，以 T300 碳纤维增强的 MBMI/DABPA复合材料 CAI 值一般仅在 140~170 MPa之间。此外，这种树脂体系的后处理温度太高。尽管如此，进一步的研究表明，MBMI/DABMI体系可作为进一步增韧改性的基本树脂体系。

(2) 烯丙基酚氧 (AE) 改性BMI

为改善 BMI 树脂对纤维的浸润性和黏结能力，可采用含有较多-OH的烯丙基酚氧(AE)树脂对BMI进行改性。AE 的合成反应式如下：

$$R-C_6H_3(CH_2-CH=CH_2)-OH + \overset{O}{\triangle}-CH_2-O-R' \xrightarrow[\text{催化剂}]{\Delta} R-C_6H_4-O-CH_2-CH(OH)-OR' \quad (3.4\text{-}11)$$

采用不同结构的环氧树脂和烯丙基化合物，可得到不同结构和性质的烯丙基酚氧树脂。作者采用烯丙基双酚A、双酚A和环氧E51等在催化剂的作用下合成出AE树脂，并对BMI/PEK-C（热塑性改性聚醚酮）树脂体系进行进一步的增韧改性。表 3.4-8 和表 3.4-9 分别列出了该树脂体系及复合材料的主要性能。

表 3.4-8 AE 改性BMI/PEK-C纯树脂性能

体系	冲击强度/kJ·m^{-2}	T_g/℃	T_d^i/℃
无 AE	17.0	245	376
AE	19.0	246	374

注：固化工艺为 150℃/2 h+180℃/2 h+230℃/4 h。

表 3.4-9 AE 改性BMI/PEK-C/T300复合材料性能

性 能	PEK-C改性 BMI/T300	AE+PEK-C 改性BMI/T300
CAI/MPa	185	202
损伤分层面积/mm^2	700	550
短梁剪切强度/MPa	93	116
室温弯曲强度/MPa	1 720	1 750
室温弯曲模量/GPa	114	112
150℃弯曲强度（湿）/MPa	1 100	1 050
150℃弯曲模量（湿）/GPa	112	110
T_g/℃	280	273
吸湿率/%	0.6~0.8	0.6~0.8

注：纤维体积含量为 60%~63%。

固化工艺：150℃/1 h+180℃/3 h+250/4~6 h。

AE 改性前后BMI/PEK-C树脂体系的 T_g 分别为245℃和246℃，热分解初始温度 T_d^i 分别为 376℃和374℃，这表明改性剂 AE 对BMI/PEK-C体系的耐热性能影响很小。

由表 3.4-9 可知，单纯PEK-C改性的BMI/T300复合材料的短梁剪切强度为93 MPa，AE改性前后的损伤分层面积分别为700 mm^{2}和550 mm^2。以上结果说明，AE的加入可明显改善BMI树脂基体与纤维之间的界面粘接，提高复合材料体系的抗冲击分层能力，进而较大幅度地提高复合材料CAI值（从185 MPa提高到202 MPa）。

(3) 丙烯基醚(PPO)与BMI共聚增韧

BMI与PPO的反应与BMI与DABPA的反应不同，BMI与PPO首先进行Diels-Alder反应，随后才发生“烯”加成反应，形成高交联密度似“梯型”共聚物。典型的BMI/PPO体系是Compimide796/TM-123 树脂体系。TM-123 为 4，4′-双（O-丙烯基苯基）二苯甲酮，其在室温下为无定形固体，在80℃黏度较低，易与Compimide796混溶和预聚。Compimide 796/TM-123 树脂体系的韧性和耐热性与TM-123的用量有关。当Compimide796/TM-123 的质量比为60/40时，韧性达到最大值（G_{IC}为439 J/m^2），此时 T_g 为 249℃，仍有较高的耐热性。用于BMI改性的丙烯基醚化合物主要有式 (3.4-12) ~式 (3.4-15) 所示的化合物：

(3.4-12)

(3.4-13)

(3.4-14)

$H_3C{-}CH{=}CH{-}C_6H_3(OCH_3){-}O{-}C_6H_4{-}SO_2{-}C_6H_4{-}O{-}C_6H_3(OCH_3){-}CH{=}CH{-}CH_3$ (3.4-15)

与 BMI/DABPA 体系一样，BMI/PPO 树脂体系也可作为进一步增韧的基本树脂体系。

(4) 烯丙基双酚 S 改性 BMI

为达到不同的使用目的，可采用不同结构的烯丙基化合物对 BMI 树脂进行改性，如为提高改性 BMI 的热稳定性可采用二烯丙基双酚 S [式 (3.4-16)]，与二苯甲烷 BMI 共聚，所得树脂体系的软化点为 60℃ 左右，110℃ 的黏度为 1.2 Pa·s。该树脂体系有较好的储存稳定性。烯丙基双酚 S 与 BMI 的反应活性基本上和 DABPA 与 BMI 的反应活性相同。

$H_3C{-}CH{=}CH_2$, $CH_2{-}CH{=}CH_2$; $HO{-}C_6H_3{-}SO_2{-}C_6H_3{-}OH$ (3.4-16)

(5) 烯丙基芳烷基酚改性 BMI

在芳烷基树脂中引入烯丙基基团，就可形成烯丙基烷基酚 [式 (3.4-17)]。烯丙基芳烷基酚树脂在室温下为褐色固体。其软化点为 30～40℃，可溶于乙醇、丙酮和甲苯有机溶剂中，与 BMI 共聚反应后，形成软化点低 (60℃)、可溶于丙酮的预聚物。烯丙基芳烷基酚与 BMI 的固化物具有优异的力学性能和耐热性能，HDT 为 309℃，T_g 为 325℃，T_d 为 490℃，耐湿热性能良好，水煮 100 h 后 HDT 和吸水率分别为 282℃和 2.3%。由烯丙基芳烷基酚改性 BMI 树脂制备的玻璃纤维模压料具有优异的介电性能和湿热力学性能。

$\sim C_6H_3(OH){-}CH_2{-}C_6H_4{-}CH_2{-}C_6H_2(OH){-}CH_2{-}C_6H_4{-}CH_2{-}C_6H_3(OH)\sim$ (3.4-17)

(6) 其他链烯基化合物改性 BMI

除上述烯丙基化合物外，还有许多其他烯丙基化合物，如 N－烯丙基芳胺等可用于 BMI 的改性。可根据不同的使用要求选用不同的烯丙基化合物改性树脂。

常见的 N－烯丙基芳胺有两种 [见式 (3.4-18)、式 (3.4-19)]

AN1

$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}NH{-}C_6H_4{-}CH_2{-}C_6H_4{-}NH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$ (3.4-18)

AN2

$C_6H_5{-}NH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$ (3.4-19)

2.2　二元胺改性 BMI

二元胺改性BMI是改善BMI脆性较早使用的一种改性方法。二元胺可与BMI大体发生共聚反应，反应式见式 (3.4-20)：

$$\text{BMI (N}{-}R{-}\text{N)} + H_2N{-}R_1{-}NH_2 \longrightarrow \left[\text{N}{-}R{-}\text{N}{-}NH{-}R_1{-}NH\right]_n \qquad (3.4\text{-}20)$$

BMI与二元胺首先进行Michael加成线性嵌段聚合物，然后马来酰亚胺环的双键打开进行自由基型固化反应，并形成交联网络，同时Michael加成反应后形成的线型聚合物中的仲胺还可以与链延长聚合物上其余的双键进行进一步的加成反应。

法国Rhone－Pulence公司研制的Kerimid 601 树脂基体是MBMI和 4，4′－二氨基二苯甲烷按摩尔比 2∶1 制备而成，其熔点为 40～110℃，固化温度范围 150～250℃，成形工艺性良好。由 Kerimid 601 制备的预浸料在 25℃的贮存期为 3 个月，0℃时为 6 个月，Kerimid 601 复合材料性能如表 3.4-10～表 3.4-12 所示。

表 3.4-10　Kerimid 601/181E－玻璃布复合材料性能

性能	数据	性能	数据
短梁剪切强度/MPa		弯曲模量/GPa	
25℃	59.6	200℃	22.7
200℃	51	250℃	20.7
250℃	44.8	拉伸强度/MPa	344
弯曲强度/MPa		压缩强度//MPa	344
25℃	482	脱层强度/MPa	14.8
200℃	413	冲击强度/kJ·m⁻²	
250℃	345	缺口	232
弯曲模量/GPa		无缺口	267
25℃	27.6		

表 3.4-11　Kerimid 601 树脂及复合材料的电性能

性能	固化树脂	K601/181E－GF	K601/112E－GF
介电强度/kV·mm⁻¹			
常态		25	
浸水 24 h		20	
180℃老化 1 000 h		>16.5	
200℃老化 1 000 h		>16.5	
220℃老化 1 000 h		12	
体积电阻率/Ω·cm			
常态	1.6×10^{16}	6×10^{14}	
浸水 24 h	1.6×10^{13}	1.5×10^{13}	4×10^{14}
250℃老化 2 000 h		2.2×10^{15}	5×10^{13}
介电常数 (1 kHz)			
常态	3.5	4.5	
浸水 24 h		5.4	
180℃老化 1 000 h		5.5	
200℃老化 1 000 h		5.5	
220℃老化 1 000 h		4.7	
公电损耗因数 (1 kHz)			
常态	2×10^{-2}	1.2×10^{-2}	0.6×10^{-2}
浸水 24 h	1×10^{-2}	1.6×10^{-2}	7.2×10^{-2}

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

表 3.4-12　Kerimid 601 玻璃布复合材料耐湿热性能

性　能	过滤蒸汽中放置时间/h			
	0	170	340	500
弯曲强度/MPa				
25℃	496	475	482	503
250℃	392	268	255	227
弯曲模量/GPa				
25℃	24.9	24.7	24.7	24.5
250℃	22.3	18.4	18.4	17.4
吸水率/%	0	0.8	0.8	0.9

Kerimid 601 树脂体系具有良好的耐热性、力学性能和电性能等，但制成的预浸料几乎没有黏性，复合材料的韧性较低，并且二元胺与 BMI 扩链反应后形成的仲氨基（—NH—）往往会引起热氧稳定性的降低。为此，在二元胺扩链改性的基础上，引入环氧树脂，改善 BMI 体系的黏性。由于环氧基团可和—NH—键发生反应［见式（3.4-21)］，形成交联固化网络，因而同时也改善了体系的热氧稳定性。

$$R_1\text{—NH—}R_2 + \overset{O}{\triangle}\text{—}CH_2\text{—}R \xrightarrow{\triangle} R_1\text{—}\underset{\displaystyle R_2}{\underset{|}{N}}\text{—}CH_2\text{—}\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{CH}}\text{—}CH_2\text{—}R \tag{3.4-21}$$

在 BMI 体系中引入环氧树脂虽然能明显改善体系的工艺性，但环氧树脂的加入往往降低了 BMI 树脂的耐热性，因此环氧改性 BMI 树脂的使用温度通常不高于 150℃，韧性的改进也比较有限。

2.3　热塑性树脂改性 BMI

采用耐热性较高的热塑性树脂（TP）来改性 BMI 树脂体系，可以在基本上不降低基体树脂耐热性和力学性能的前提下实现增韧。目前常用 TP 树脂主要有聚苯并咪唑（PBI)、聚醚砜（PES)、聚醚酰亚胺（PEI）和聚海因（PH)、改性聚醚酮（PEK－C）和改性聚醚砜（PES－C）等。

影响增韧效果的主要因素有热塑性树脂的主链结构、相对分子质量、颗粒大小、端基结构、含量及所用溶剂的种类和成形工艺等。从目前的研究结果看，TP 增韧 BMI 树脂已经获得了极大的成功，是 BMI 树脂增韧改性的最主要方法之一。

下面对几种主要的 TP 增韧改性 BMI 树脂的效果作一简要的论述。

（1）聚苯并咪唑（PBI）

PBI 的结构式如式（3.4-22）所示。

$$\left[-C\overset{NH}{\underset{N}{\lessgtr}}R\overset{NH}{\underset{N}{\lessgtr}}C-R'- \right]_n \tag{3.4-22}$$

式中　R= 联苯基, 二苯醚基（—C₆H₃—O—C₆H₃—）

R′= 亚苯基, —C₆H₄—O—C₆H₄—, —C₆H₄—C₆H₄—

PBI 是一种已经工业化生产的热塑性芳杂环材料，其耐低温和耐热性很好，T_g 为 480℃，空气中 550℃开始分解。易溶于浓硫酸、二甲基甲酰胺、二甲亚砜、*N*－甲基吡咯烷酮和六甲基磷酰胺等强极性溶剂中。PBI 增韧 BMI 树脂及其复合材料性能见表 3.4-13 和表 3.4-14。

表 3.4-13　PBI 改性 BMI 树脂的配方和性能

	材料及性能	CM－1	CM－2	CM－3	CM－4
配方	Matrimid 5292B/%	33.35	30	30	30
	Compimide 795/%	60.65	60	60	60
	PBI < 10[①]/μm	—	10	—	—
	PBI 15～44[①]/μm	—	—	10	—
	PBI 32～63[①]/μm	—	—	—	10
性能	T_g/℃（DMTA，干态）	251	250	254	252
	室温模量/GPa	4.53	3.97	3.85	3.87
	模量下降一半时的温度/℃	211	211	213	211
	（T_g/℃（DMTA，湿态[②]）	182	175	181	178
	室温模量/GPa	3.86	3.6	4.27	3.5
	模量下降一半时的温度/℃	151	150	152	151
	室温剪切模量/GPa	1.97	1.98	1.98	1.92
	G_{IC}/J·m^{-2}	128	272	247	242
	吸水率/%	3.24	3.93	4.03	3.98

①　粒径单位 μm。

②　71℃，14 天，100%湿度；固化工艺为 177℃/4 h＋218℃/6 h。

表 3.4-14　PBI 改性 BMI/Apllo 43－600 复合材料力学性能

性能	树脂	25℃/干	25℃/湿	177℃/干	177℃/湿	204℃/湿	219℃/湿	232℃/干
层间剪切强度/MPa	CM－1	99.3	88.2	53.4	39.4	29.9	26.2	37.2
	CM－2	115	103	58.3	39.3	26.8	24.8	37.2
0°弯曲强度/MPa	CM－1	1 372	1 294	997	529	369	359	655
	CM－2	1 386	1 290	980	427	336	341	341
0°弯曲模量/GPa	CM－1	140	150	136	105	81.8	88.7	118
	CM－2	142	150	139	87.5	76.3	77.9	95.9
0°压缩强度/MPa	CM－1	1 462	1 485	1 186	650	450	420	398
	CM－2	1 407	1 358	1 193	571	410	253	391
0°拉伸强度/MPa	CM－1	2 676	—	—	—	—	—	—
	CM－2	2 538	—	—	—	—	—	—
0°拉伸模量/GPa	CM－1	188	—	—	—	—	—	—
	CM－2	177	—	—	—	—	—	—
边缘剥离强度/MPa	CM－1	142	—	—	—	—	—	—
	CM－2	165	—	—	—	—	—	—
G_{IC}/J·m^{-2}	CM－1	182	—	—	—	—	—	—
	CM－2	212	—	—	—	—	—	—

注：纤维体积含量为 57%±1%；固化工艺为 177℃/4 h＋218℃/8 h。

表中数据说明，三种不同粒径 PBI 的加入量为 10%时，对 T_g、模量等几乎没有影响，而 G_{IC}值却大幅度提高。

（2）PES、PEI 和 PH

国外报道较详细的典型 TP 增韧 BMI 树脂还有 PES（Udel P1700)、PEI（Ultem）和 HP（PH10）增韧的 compimide 796/TM－123/TP 体系。这三种 TP 的结构与性能见表 3.4-15。

表 3.4-15　几种主要 TP 树脂的结构与性能

树脂性能	结构式	比浓黏度/MPa	T_g/℃
UdelPES 1700 聚醚砜		0.38	190
Ultem 100 聚醚酰亚胺		0.50	220
PH10 聚海因		0.76	＞250

上述热塑性树脂改性 BMI 树脂及复合材料的性能见表 3.4-16 ~ 表 3.4-18。结果表明，TP 的 T_g 低时对改性树脂的高温性能不利，韧性随 TP 含量的增加而提高，但模量却随 TP 含量的增加和 T_g 的降低而下降。由于 PES 的 T_g 仅为 190℃，因而 T_g 为 220℃和 $T_g > 250$℃的 Ultem 和 PH 热塑性树脂成为改性 BMI 的优选增韧剂。例如 Ultem 含量少的 Compimide 796/TM - 123/Ultem (65/35/13.04) 的树脂体系具有高的韧性（G_{IC}为 1 281 J/m²）、强度和模量。由这种体系和 T - 800 碳纤维复合而成的单向复合材料，具有高的耐热性（200℃下的层间剪切强度保持率 > 50% 和韧性（G_{IC}为 585 J/m²）。另一方面，TP 增韧改性使预浸料的黏度变差，有的根本无粘性，影响其使用工艺性。

表 3.4-16　Compimide 796/TM - 123/TP（65/35/TP）的性能

性能	温度/℃	TP/%						
		0①	0②	13.04U	25.9U	20PH	33PH	20PS
0°弯曲强度/MPa	23	132	115	117	139	115	126	95
	177	103	84	97	64	95	110	37
	250	74	77	45	22	91	83	—
0°弯曲模量/GPa	23	3.92	3.86	3.72	3.77	3.65	3.40	3.49
	177	2.90	3.27	3.02	3.08	2.88	2.81	1.97
	250	2.24	2.39	1.71	0.41	2.77	2.40	—
弯曲应变/%	23	3.75	3.04	3.35	3.96	3.09	3.92	2.67
	177	3.72	2.73	3.38	2.12	3.44	4.20	—
	250	4.69	4.77	2.99	4.07	4.52	5.20	—
G_{IC}/J·m²		182	225	462	841	454	1 091	440

① 固化工艺为 190℃/2 h + 230℃/10 h。
② 固化工艺为 170℃/2 h + 190℃/2 h + 230℃/10 h。

表 3.4-17　Ultem 改性 BMI 树脂/碳纤维（T800）复合材料性能

性　能	温度/℃	Ultem/%				
		0①	0②	4.76	9.0	13.04
0°弯曲强度/MPa	23	1 474	1 833	1 630	1 670	1 682
	250	1 268	1 243	1 317	1 177	780
0°弯曲模量/GPa	23	155	153	144	156	162
	250	182	146	163	158	128
90°弯曲强度/MPa	23	99	92	84	95	95
	250	75	69	55	42	29
90°弯曲模量/GPa	23	8.7	8.6	8.5	9.8	9.7
	250	7.3	9.2	7.9	7.0	4.9
0°短梁剪切强度/MPa	23	103	103	97	94	93
	120	78	81	84	78	79
	175	68	70	76	70	63
	200	65	60	75	63	50
	250	48	51	56	43	22
0 ± 45°短梁剪切强度/MPa	23	81	62	62	76	72
	250	43	51	44	30	14
G_{IC}/J·m⁻²	23	319	319	369	352	585

① 固化工艺为 190℃/2 h + 230/10 h。
② 固化工艺为 170℃/2 h + 190℃/2 h + 210℃/3 h + 230℃/10 h；树脂体系为 Compimide 796/TM - 123 = 65/35；纤维体积含量为 60%。

表 3.4-18　聚海因（PH）改性 BMI 树脂/碳纤维（T800）复合材料性能

性　能	温度/℃	PH/%				
		0①	0②	13.04	20	30
弯曲强度/MPa	23	1 747	1 747	1 661	1 571	1 590
	250	1 268	1 268	1 401	1 258	—
弯曲模量/GPa	23	155	155	155	156	147
	250	182	182	208	165	—
90°弯曲强度/MPa	23	99	99	91	97	91
	250	75	75	52	57	—
90°弯曲模量/GPa	23	8.7	8.7	9.3	9.3	7.5
	250	7.3	7.3	7.2	6.3	—
短梁剪切强度/MPa	23	103	103	101	96	93
	120	78	78	75	77	—
	175	68	68	69	70	—
	200	65	60	66	62	—
	250	48	51	59	45	40
纵横剪切强度/MPa	23	81	62	66	57	79
	250	43	51	39	44	39
G_{IC}/J·m²	23	319	319	335	640	1 011

① 固化工艺为 190℃/3 h + 230/10 h。
② 固化工艺为170℃/2 h + 190℃/2 h + 210℃/3 h + 230℃/10 h。
树脂体系为Compimide 796/TM - 123 = 65/35。

（3）改性聚醚酮（PEK - C）

PEK - C的结构见式（3.4-23）。采用PEK - C对典型的BMI/DABPA二组分体系进行改性，改性后BMI纯树脂的性能见表 3.4-19。

(3.4-23)

表 3.4-19　PEK - C改性BMI树脂性能

体　系	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ
PEK - C/%	0	5	10	20	30	40
冲击韧度/J·m⁻²	7.1	8.2	8.9	18.9	13.0	13.0
T_g/℃	310	231	238	225	225	228
初始热分解温度/℃	375	—	374	—	—	378

注：固化工艺为 150℃/2 h + 230℃/4 h。

研究结果表明，PEK - C的加入明显提高了树脂的冲击强度。随着PEK - C含量的增加，树脂浇铸体的冲击强度开始呈增加趋势，但出现一个峰值后，则呈下降趋势。在 20% PEK - C含量时，树脂的冲击强度出现一个极大值，高达18.9 kJ/m²，与未加 PEKK - C 改性的 BMI 冲击强度 7.1 kJ/m²相比，提高到 2.5 倍左右。随着PEK - C的含量增大，体系中热塑性树脂颗粒增多，粒子间的距离变短，裂纹与粒子间的距离变短，裂纹与粒子相遇的机会增多，裂纹容易被终止，而终止裂纹的能力增强，有利于韧性提高，因此

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

随着 PEK－C 的含量增加，增韧效果越来越明显，冲击强度随之提高。带羟基 PEK－C 的增韧效果大于封端 PEK－C，这可能是因为端羟基可与BMI反应，提高了两相界面强度的缘故。

如图 3.4-2 所示，从未加 PEK－C 的 BMI 树脂冲击断口的扫描电镜图上，可明显看到体系呈单相结构，并且冲击断口表面有许多清晰的条状纹线，呈现明显的脆性断裂特征，加入 PEK－C 后，尤其在 PEK－C 含量较大时，条状纹线消失，呈现明显的韧性断口特征，并且 PEK－C 颗粒分布 BMI 基体中，体系呈现明显的两相特征。

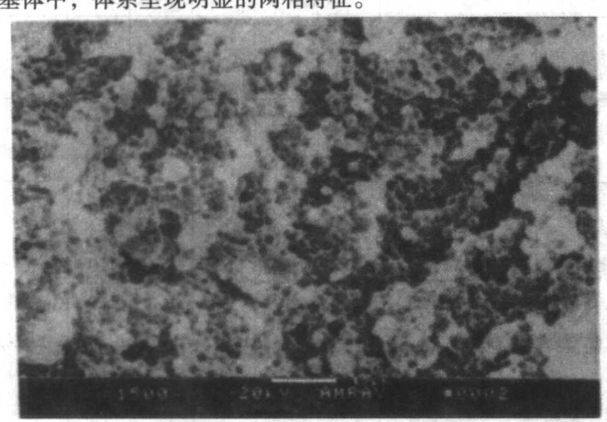


图 3.4-2　PEK－C 改性 BMI 树脂冲击断口的扫描电子显微镜图

当 PEK－C 的含量达到一定值以后，一方面热塑性树脂增多，易造成分布不均匀，并形成一些较大的团聚颗粒，造成应力集中；另一方面，热塑性树脂含量太高时，其颗粒过多，相同粒子靠的太近，当热塑性树脂颗粒太多而靠得过近时产生的裂纹将超过临界值，树脂的韧性反而随着热塑性树脂含量的增加而降低。

PEK－C 改性 BMI 树脂体系的 T_g 如表 3.4-19 所示。经 PEK－C 改性 BMI 体系的 T_g 降低了 70～80℃。分析其原因，主要是由于 PEK－C 的 T_g 不高（约在 230℃左右）。采用热失重分析（TG）对改性体系的热分解性能进行了研究，发现其起始分解温度、分解终止温度和分解最大速率时的温度分别为 371℃、500℃和 415℃（图 3.4-3）。

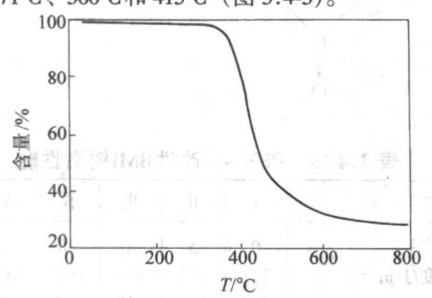


图 3.4-3　改性体系的热失重分析（TG）

另一方面，PEK－C 含量增大，体系黏度增大，共混工艺变得困难。选择适当 PEK－C 用量，可得到共混工艺好、韧性和耐热性高的树脂体系。例如，BMI/DABPA/PEK－C 为 100/75/15 时，其 G_{IC} 为 403.8 J/m²，HDT 为 271℃，其 T300 碳纤维增强复合材料的 G_{IC} 为 512 J/m²，远高于 T300/XU292（G_{IC}＝210 J/m²）体系。

（4）聚砜改性 BMI

聚砜改性 BMI/T300 复合材料的性能见表 3.4-20。

2.4　环氧改性 BMI

环氧改性 BMI 是一种开发较早且比较成熟的一种方法，

表 3.4-20　聚砜改性 BMI/T300 复合材料性能

性　能	PS 改性	未改性
弯曲强度/MPa		
25℃	1 935	
230℃	1 250	
弯曲模量/GPa		
25℃	150	
230℃	151	
层间剪切强度/MPa		
25℃	112	103
230℃	52	69
冲击强度/MPa	159	85

注：固化工艺：180℃/2 h；后处理工艺：200℃/6 h＋250℃/4.5 h。

环氧主要改性 BMI 体系的工艺性和增强材料之间的界面粘结，也可改善 BMI 树脂体系的韧性。环氧树脂本身很难与 BMI 单体反应，其改善 BMI 体系韧性的途径主要有：

1）在二元胺（如 DDS 或 DDM 等）改性的基础上，添加环氧改性。在这类体系中，BMI 和环氧树脂通过与二元胺的加成反应而发生共聚反应，共聚反应的结果除形成交联网络外，BMI 也被部分二元胺和环氧链节“扩链”，因而 BMI 体系的韧性得到提高。用环氧/二元胺改性 BMI 树脂具有良好的工艺性，如预聚物可溶于丙酮，预浸料具有良好的黏性和铺覆性。

2）含环氧基 BMI　含环氧基 BMI 是通过用过量的环氧树脂与 BMI 及二元胺预聚，得到端基为环氧基团的树脂。此树脂用胺固化便可得到较佳性能。例如，将 3 mol BDM、1 mol DDM和 7.5 mol 酚醛类环氧树脂（BEN438）混合在 2－甲氧基乙醇中于 95℃、反应90 min，冷至室温，加入 1 mol 2，4－二胺基－6－苯基－1，3，5 三嗪（BG），搅拌均匀，溶液真空干燥 24 h 得含环氧基团 BMI 预聚体。含环氧基 BMI 和普通 BMI 一样，经适当工艺固化后，具有良好的耐热性，此类改性 BMI 树脂体系的固化温度一般较低。

3）合成改性剂　如环氧与烯丙基类化合物反应形成烯丙基酚氧树脂改性剂，有助于改善树脂基体与碳纤维增强体之间的界面效果，如前面所叙述的烯丙基酚氧树脂 AE 等，具有良好的改性效果。

但是环氧树脂的加入往往会引起 BMI 树脂体系耐热性的降低，因此这种改性方法的关键是如何调整组分的配比和聚合工艺，以求得韧性、耐热性和工艺性的平衡。

国外 20 世纪 80 年代初开发的 5245C 是一个成功的环氧改性 BMI 树脂体系，为了降低吸湿性和增加韧性，该树脂体系中还加入了二氰酸酯。该树脂突出的优点是具有类似环氧的优良工艺性，在 93～132℃之间有良好的湿热性能保持率，其 G_{IC} 为 158 J/m²。

2.5　氰酸酯改性 BMI

一般来说，不论用二元胺等扩链改性或烯丙基类化合物改性，其基本上是通过降低树脂交联密度来提高韧性，往往都是以不同程度地损失材料的刚性和耐热性为代价；利用环氧改善 BMI 的工艺性，是以牺牲 BMI 树脂的耐热性为代价；采用热塑性树脂增韧 BMI，虽然较大幅度地提高体系的韧性，但改性树脂体现的粘度大幅度地增加，所制备的碳纤维预浸料黏性下降，树脂体系的工艺性较差。而采用氰酸酯（CE）改性 BMI 树脂体系可克服上述缺点。

20 世纪 80 年代中期开始，氰酸酯树脂以其优异的综合性能受到人们的青睐，其性能介于环氧和 BMI 树脂体系之间，兼有环氧树脂优异的工艺性能和 BMI 树脂的耐热性能，同时阻燃性能和介电性能优良，吸水率很低。氰酸酯改性

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

BMI 可在保持 BMI 体系具有良好耐热性的基础上，提高复合体系的韧性，同时改善体系介电性能及降低吸水率等。氰酸酯对 BMI 的改性机理一般认为有两种，一种机理认为是 BMI 和氰酸酯共聚；另一种机理认为 BMI 与氰酸酯形成互穿网络达到增韧改性效果。如 Mitsubishi 的 BT 树脂被认为是一种互穿网络体系。

CE 改性 BMI 树脂体系具有较高的韧性、耐热性、介电性能、耐潮湿性、耐磨性、良好的尺寸稳定性和很好的综合力学性能。但是，由于合成氰酸酯单体时往往需要使用过量的卤化氰，使形成的有毒废液难以处理等，阻碍了氰酸酯树脂在改性 BMI 树脂体系中的广泛发展和应用（详见本篇第 5 章）。

2.6　新型 BMI 单体合成

在本章前面的叙述中，提到了许多 BMI 单体，但其中应用最多最广泛的应是 MBMI，其次是由 Ciby - Geigy 公司研制的 RD85 - 101。其他各类 BMI 单体还没有得到广泛应用。实际上，所谓的新型 BMI 单体，没有一个明确的概念，概括起来，主要有链延长型、取代型、稠环型、噻吩型 BMI 等，也有多马来酰亚胺型，如线性酚醛型多马来酰亚胺。

（1）链延长型 BMI

链延长方法是指从分子设计的原理出发，通过延长 R 链的长度以增加链的柔顺性和自旋性，降低固化物交联密度等手段以达到改善韧性的目的。根据延长链所含有官能团及元素的不同可将其分为酰胺型、亚脲型、环氧骨架型、醚键型、硫醚键型、酰亚胺型、芳酯键型 BMI 及含硅 BMI 等，这里主要介绍几种主要 BMI 的合成方法及性质。

1）酰胺型 BMI　含酰胺键 BMI 的合成方法较多，但目前通用的有三种，见式（3.4-24）。

Ⅰ和Ⅱ可和顺丁二烯二酸酐反应，脱水环化生成含酰胺键的 BMI。

酰胺型 BMI 一般随着链间距离的延长固化温度有所升高，起始热分解温度有所降低，具有耐燃、耐热、机械强度高、耐磨和电绝缘性能好等特点（见表 3.4-21）。

①

$$O_2N-C_6H_4-COCl \xrightarrow{H_2N-C_6H_4-NO_2} O_2N-C_6H_4-CO-NH-C_6H_4-NO_2$$

$$\xrightarrow[Pd/C]{H_2} H_2N-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-HN-C_6H_4-NH_2 \quad \text{I}$$

$$O_2N-C_6H_4-NH-CO-C_6H_4-CO-NH-C_6H_4-NO_2 \xrightarrow[Pd/C]{H_2}$$

$$H_2N-C_6H_4-NH-CO-C_6H_4-CO-NH-C_6H_4-NH_2 \quad \text{II}$$

②

$$\text{马来酸酐} + H_2N-C_6H_4-COOH \longrightarrow \text{马来酰亚胺}N-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

$$\xrightarrow{H_2N-R-NH_2} \text{马来酰亚胺}N-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-HN-R-HN-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-N\text{马来酰亚胺}$$

③

$$H_2N-Ar-NH_2 + \text{马来酸酐} \longrightarrow H_2N-Ar-NH-CO-CH=CH-CO-OH$$

$$\xrightarrow{ClCO-C_6H_4-COCl} HO-CO-CH=CH-CO-NH-Ar-NH-CO-C_6H_4-CO-NH-Ar-NH-CO-CH=CH-CO-OH \quad (3.4\text{-}24)$$

$$\xrightarrow{-H_2O} \text{马来酰亚胺}N-Ar-NH-CO-C_6H_4-CO-NH-Ar-N\text{马来酰亚胺}$$

表 3.4-21 几种含酰胺键 BMI 的结构和性能

序号	结构式（R）	T_1/℃	T_2/℃	T_3/℃	T_{di}/℃	T_{dp}/℃	Y_e/%	熔点/℃
1	—CO—NH—	197	225	249	363	487	56	—
2	—NH—CO—⟨苯环⟩—CO—NH—	215	236	261	344	462	56	—
3	—CH₂—⟨苯环⟩—NH—CO—⟨苯环⟩—CO—NH—⟨苯环⟩—CH₂	224	286	308	337	480	67	—
4	—SO₂—⟨苯环⟩—NH—CO—⟨苯环⟩—CO—NH—⟨苯环⟩—SO₂—	235	303	331	334	465	50	—
5	—O—⟨苯环⟩—NH—CO—⟨苯环⟩—CO—NH—⟨苯环⟩—O—	221	290	324	345	465	57	—
6	—CO—NH—⟨苯环⟩—NH—CO—	289	—	315	380	—	56	260
7	—CONH—⟨苯环⟩—CH₂—⟨苯环⟩—NHCO—	—	320	—	-487	553	—	312

注：1. 1～5 Y_e 为 800℃时 N_2 下的残碳率，固化工艺为 160℃/0.5 h＋220℃/2 h＋260℃/0.5 h。
2. 6～7 的 Y_e 为 700℃时 N_2 下的残碳率，固化工艺为 220℃/1 h＋250℃/10 h。
3. T_1、T_2、T_3 分别为 DSC 固化曲线上的峰始、峰顶和峰终温度；T_{di}为起始分解温度；T_{dp}为最大分解速率时的温度。

2）亚脲型 BM　含亚脲键 BMI 的合成反应式如下：

①

O_2N—⟨苯环⟩—N═C═O $\xrightarrow{H_2N—⟨苯环⟩—NO_2}$ O_2N—⟨苯环⟩—NHCONH—⟨苯环⟩—NO_2 $\xrightarrow[Pd/C]{H_2}$ H_2N—⟨苯环⟩—NHCONH—⟨苯环⟩—NH_2

②

O═C═N，N═C═O（甲苯二异氰酸酯，CH_3）$\xrightarrow{H_2N—⟨苯环⟩—NO_2}$

O_2H—⟨苯环⟩—NHCONH—⟨甲苯环，CH_3⟩—NHCONH—⟨苯环⟩—NO_2 $\xrightarrow[Pd/C]{H_2}$

H_2N—⟨苯环⟩—NHCONH—⟨甲苯环，CH_3⟩—NHCONH—⟨苯环⟩—NH_2

①和②中的胺和顺酐反应脱水环化得含亚脲键 BMI。

③

H_2N—⟨苯环⟩—NH_2 ＋ 顺丁烯二酸酐 → H_2N—⟨苯环⟩—NH—CO—CH═CH—CO—OH $\xrightarrow{O═C═N—R—N═C═O}$

HO—CO—CH═CH—CO—NH—⟨苯环⟩—NHCONH—R—NHCONH—⟨苯环⟩—NH—CO—CH═CH—CO—OH $\xrightarrow{-H_2O}$ 含亚脲键BMI　　(3.4-25)

亚脲型 BMI 的固化温度较高，一般在 203～297℃之间，起始分解温度和酰胺型 BMI 基本相同，最大分解速率时的温度和 800℃的残碳率低于酰胺键 BMI，但其热稳定性与普通的芳香族 BMI 树脂类似（见表 3.4-22）。

表 3.4-22　含亚脲键 BMI 的结构和性能

序号	结构式	T_1/℃	T_2/℃	T_3/℃	T_{di}/℃	T_{dp}/℃	Y_c/%
1	N—⟨苯⟩—NHCONH—⟨苯⟩—N（两端马来酰亚胺）	228	255	181	332	426	49
2	N—⟨苯⟩—NHCONH—⟨苯⟩—NHCONH—⟨苯⟩—N（两端马来酰亚胺）	242	270	294	334	401	41
3	N—⟨苯⟩—NHCONH(CH_2)$_6$NHCONH—⟨苯⟩—N（两端马来酰亚胺）	244	276	297	331	402	54
4	N—⟨苯⟩—NHCONH— —⟨苯⟩—CH_2—⟨苯⟩—NHCONH—⟨苯⟩—N（两端马来酰亚胺）	249	272	288	324	416	52
5	N—⟨苯⟩—NHCONH—⟨苯⟩—NHCONH—⟨苯⟩—N（两端马来酰亚胺）	229	266	289	334	432	61
6	N—⟨苯⟩—NHCONH—⟨苯⟩—NHCONH—⟨苯⟩—N（两端为桥环酰亚胺）	203	223	256	331	431	49

注：Y_c 为 800℃、N_2 下的残碳率；固化工艺为 160℃/30 min＋230℃/120 min＋250℃/40 min。

3）醚键型 BMI　醚键的引入可增加链的柔性，使树脂体系的力学性能和柔性有较明显的提高，熔点降低。但同时反应活性降低，凝胶时间延长，固化温度升高。另外，醚键的引入会使体系的玻璃化转化温度降低。表 3.4-23 列出了已见报道的含醚键 BMI 的结构和性能。

表 3.4-23　含醚键 BMI 的结构和性能

序号	结构式（R）	T_m/℃	T_i/℃	T_2/℃	T_3/℃	GT/min	T_{di1}/℃	T_{di2}/℃	T_g/℃
1	—⟨苯⟩—O—⟨苯⟩—C(CH_3)$_2$—⟨苯⟩—O—⟨苯⟩—	121	203	302	344	8.5	412	464	312
2	—⟨苯⟩—O—⟨苯⟩—SO_2—⟨苯⟩—O—⟨苯⟩—	104	198	272	330	17.6	414	436	288
3	—⟨苯⟩—O—⟨苯⟩—	212	217	318	365	—	431	483	313
4	—⟨苯⟩—O—CH_2CH_2—O—⟨苯⟩—	230	240	245	280	—	385	436	317

续表 3.4-23

序号	结构式（R）	T_m /℃	T_1 /℃	T_2 /℃	T_3 /℃	GT /min	T_{d1} /℃	T_{d2} /℃	T_g /℃
5	$-C_6H_4-O-(CH_2CH_2O)_3-C_6H_4-$	176	236	274	334	28.5	334	394	285
6	$-(CH_2)_6-$	143	177	234	322	0.33	392	468	—
7	$-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-$	158	174	233	316	2.17	416	500	342

注：GT 为 200℃下凝胶时间；T_{d1} 和 T_{d2} 分别在空气和 N_2 气氛下的起始分解温度；固化工艺为 280℃/10 h。

4）酰亚胺型 BMI　柔性链段引入 BMI 结构中有助于提高韧性，但同时也降低了体系的耐热性和热氧稳定性。而酰亚胺键的引入既可提高 BMI 的韧性，同时又使耐热性等几乎不受影响。酰亚胺型 BMI 的合成路线如下：

(3.4-26)

①R_1=$-C_6H_4-$，$R_2=R_3=H$；
②R_1=$-C_6H_4-$，$R_2=CH_3$，$R_3=H$；
③R_1=$-C_6H_4-$，$R_2=R_3=Cl$；
④R_1=$-C_6H_4-O-C_6H_4-$，$R_2=R_3=H$；
⑤R_1=$-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-$，$R_2=R_3=H$；
⑥R_1=$-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-$，$R_2=R_3=H$；
⑦R_1=$-(CH_2)_6-$，$R_2=R_3=H$。

此类 BMI 的反应活性和普通 BMI 基本相同，固化温度范围在 209～318℃之间，固化树脂在 370℃以下比较稳定，绝氧下 800℃的残碳率为 53%～63%。含酰亚胺键 BMI 的热氧稳定性远优于含酰胺键、亚脲键及含醚键 BMI 的热氧稳定性。

5）氨酯键型 BMI　此类 BMI 的合成反应式如下：

$$-H_2O$$

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

$$CH_2OOC—H—N—R—N—H—COOH_2C \quad (3.4\text{-}27)$$

BMU-1 $R=\left(CH_2\right)_6$ ；BMU-2 R= (CH_3)

胺酯键的引入使 BMI 的反应活性较高，固化温度较低，一般在 187 ~ 248℃之间，固化物的韧性较佳，但耐热性较一般改性 BMI 体系差，起始热分解温度相对较低。

6）芳酯键型 BMI　含刚性棒状芳酯基的 BMI 可作为热固性热致液晶聚合物，它们的合成反应式如下：

$SOCl_2$　COOH　COCL　HO—OH　II　HO—OH　(3.4-28)

含芳酯键型 BMI 固化物的热稳定性好，初始热分解温度大于 500℃，但此类 BMI 在有机溶剂中的溶解性很差，熔点高，熔融分解温度和熔融温度之间的温度范围较小。

7）含硅 BMI　在 BMI 主链中引入有机硅结构单元后，由于 Si－O 键的键能较高，键的旋转自由性较大，可获得工艺性较好和柔韧性、热稳定性高的聚合物固化物。含硅 BMI 一般是通过含硅双呋喃单体和 BMI 单体反应时缩聚而成。

（2）取代型 BMI

取代型 BMI 是指双马来酰亚胺基团上的氢被其他基团取代而形成的 BMI。取代型 BMI 往往是通过先合成相应的二酸，然后通过与二元胺反应获得，取代 BMI 主要有脂肪基取代和芳香基取代。取代基的结构和性质对 BMI 的反应活性、热分解稳定、耐热性和溶解性等有很大的影响。某些特殊功能基团的引入可使 BMI 具有某种特殊功能，如溴代 BMI 具有良好的阻燃性。

（3）稠环型 BMI

为获得具有优异热稳定性能的 BMI，可将稠环二元胺和顺丁烯二酸酐按传统的工艺方法合成稠环型 BMI，它们的结构式如下：

R=　IV　V　VI　VI　VII　(3.4-29)

IX　R=　IV　V　VI　VII　VIII　(3.4-30)

稠环型 BMI 具有优异的热稳定性能，分解速率最大时的温度为 450 ~ 520℃，800℃时的残碳率较高。玻璃布增强稠环型 BMI 复合材料具有良好的力学性能和阻燃性能。

（4）噻吩型 BMI

噻吩型 BMI 具有优异热氧稳定性和热稳定性，其合成反应式如下：

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

(3.4-31)

式中 X= ; ;Y= ;Z=

噻吩型 BMI 一般需要在较高的温度下固化，氧的存在对热分解温度的影响较小，800℃ 的残碳率为 64% ~ 66%。

(5) 含特殊元素 BMI

有时为达到某种使用目的，采用 BMI、羟基胺类和元素有机化合物（如硼酸、正硅酸酯、钼酸和正钛酸丁酯等）反应合成含有特殊元素的 BMI，如含硼、硅、钼和钛 BMI（BBMI、SiBMI、MBMI 和 TiBMI）等。

2.7 工艺改性

(1) 降低固化和后处理温度

目前，经改性的 BMI 树脂体系已达几十个，它们集耐高温性、高强度、高韧性于一身，并且具有良好的溶解性和粘性等。但是这些树脂体系一般需要高温处理（220 ~ 250℃）。高温后处理要求成形设备、模具等具有更高的耐热性，使制品成本升高，生产效率降低。另外，高温固化引起制品内应力增加、开裂及固化综合性能的降低。降低固化及后处理温度的主要方法如下。

1) 提高 BMI 单体反应活性　主要是选择具有较高活性的与 BMI 单体共聚的亲核单体，由于 BMI 分子中酰亚胺环上的双键受临近羰基的影响而具有亲电性，因此选择亲核的单体与之共聚具有较大的共聚速率，可以降低固化温度。蓝

立文等人用苯乙烯、二乙烯基苯等高活性组分与 BMI 体系进行共聚反应，所得树脂在 80～120℃范围内具有良好的反应性，120℃时的凝胶时间仅为 9 min，但树脂的常温贮存期较短，30℃下仅能保持 48 h，并且要得到高交联密度、综合性能优良的制品仍需在 220℃进行后处理。这表明有些高活性组分虽然缩短 BMI 树脂在中低温下的凝胶时间，但却不一定能降低树脂的后处理温度，这一现象在提高树脂反应活性、降低后处理温度的研究中经常出现，需要加以注意。

2) 加入催化剂或促进剂　加入催化剂或引发剂是降低成形温度的另一方法。对于不同的改性 BMI 树脂体系，其合适的催化剂或引发剂的类型也不同。日本学者石井一郎等人分别用 2－乙基－4－甲基咪唑（2E4MZ）、三乙胺、三苯基磷和过氧化二异丙基苯（DCP）等对 *N*－马来酰亚胺苯/烯丙基苯醚进行了催化机理的研究。研究表明，前三种催化剂对这一体系不适用，而 DCP 则具有较好的催化效果。蓝立文教授等研究用咪唑催化 MBMI/DABPA 体系的反应，实验表明，咪唑可以极大地加速体系的凝胶反应，但固化后树脂的耐热性很低，经 220℃/10 h 后处理后，其热变形温度为 156℃。通过对固化过程跟踪研究发现，咪唑仅催化了 BMI 的自聚，而没有催化 BMI/DABPA 的共聚反应，导致整个体系中 BMI/DABPA 的配比失调，使 DABPA 过剩。由于 DABPA 难以自聚，因此，过剩的 DABPA 以游离状态存在于体系中，使得树脂的耐热性及力学性能急剧下降。因此合适的催化剂或引发剂应能催化或引发改性体系的共聚反应，而不能只催化或引发其中的某一组分的反应。

(2) 树脂传递模塑用 BMI 树脂

树脂传递模塑（RTM）属于液态复合材料成形技术（LCM）的一种，它是一种高性能复合材料低成本成形技术。RTM 技术要求树脂体系具有低黏度、长期适用期及短的固化周期等。目前，RTM 用 BMI 树脂，主要通过在 BMI 树脂体系中加入烯丙基或乙烯基单体，通过或不通过预聚达到适应 RTM 的黏度要求，主要树脂有：Shell 公司 Compimide65FWR，BP 公司用于轮毂的 RTM－BMI 树脂。DSM 公司用于 FOKKR50 型发动机舱盖后梁制造的 DESBIMID 树脂是将 BMI 溶于甲基丙烯酸酯和苯乙烯，用促进剂室温注入成形，分别在 60，130，200，260℃后处理后得到较高的性能。这些树脂的典型性能见表 3.4-24。

表 3.4-24　几种 BMI 树脂性能

性　能	BP RTM－BMI	DESBIMID	COMPIMID
室温弯曲强度/MPa	118	100	102
室温弯曲模量/GPa	3.6	3.4	4.5
室温断裂应变/%	—	3.0	—
200℃弯曲强度/MPa	63	—	—
200℃弯曲模量/GPa	2.0	—	—
G_{IC}/J·m^{-2}	—	500	—
T_g/℃	—	250	260

3　BMI 树脂的应用

3.1　主要已商品化的 BMI 树脂

主要 BMI 树脂牌号与组成见表 3.4-25。

表 3.4-25　BMI 树脂牌号与组成

树脂牌号	公　司	基本组成	主要特性
Kerimid 601	Rhone－Poulenc［法］	二苯甲烷型 BMI 与二苯甲烷型二胺（DDM）	T_m＝40～110℃，成形工艺性好
Kerimid 353	Rhone－Poulenc［法］	二苯甲烷型 BMI，甲苯烷 BMI 和三甲基六亚甲基 BMI 的低共熔物	T_m＝70～125℃，120℃熔体黏度为 0.15 MPa·s，适于熔融浸渍纤维和热缠绕成形，固化树脂热氧化稳定性较差
FE7003 和 FE7006（Kerimid 改良型）	Rhone－Poulenc［法］	二苯基硅烷二醇改性 BMI 树脂	无胺溶剂体系，耐热 250℃，湿热性能好，电性能优异
Compimide－183，－353，－795，－796，－800，－65FWR	Boots Tech－nochemic［德］	低共熔 BMI 或添加间氨基苯甲酰肼和各种改性剂	无溶剂低共熔树脂，固化物 250℃下强度高，耐湿热性和尺寸稳定性好，线胀系数小
Compimide 453 Boots－Tech－	Boots Tech－nochemic［德］	Compimide 453 中加端羧基丁腈橡胶（CTBN）	无溶剂热熔性树脂
F－178	Hexcel［美］	BMI，DDM 及少量三烯丙基氰尿酸酯的共聚物	T_m＝24℃，可热熔或丁酮溶液中浸渍纤维，130℃固化，固化物 T_g＝260～275℃，吸湿率 3.7%，较脆
V378	Polymeric［美］	二乙烯基化合物 BMI 树脂	工艺性与环氧相近，固化物分为 230℃、315℃和 371℃三个耐热等级，复合材料湿热强度高
V391	Polymeric［美］	改性 BMI 树脂	韧性、耐热性和力学性能好
R6451	Ciba-Geigy［美］	改性 BMI 预浸料	该预浸料黏着性、覆盖性和耐湿热性均优异，适用于自动缠绕大型复杂结构，300℃拉伸强度保持率为 35%

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

续表 3.4-25

树脂牌号	公司	基本组成	主要特性
XU292	Ciba－Geigy［美］	二苯甲烷型 BMI 与二烯丙基双酚 A 的共聚物	预聚树脂在 100℃黏度低且稳定，180～250℃固化后 T_g = 273～287℃，最高使用温度 256℃，湿热性能优异
RD85－101	Ciba－Geigy［美］	由二氨基苯茚满与马来酸酐合成的新型 BMI 与烯丙基苯基化合物的共聚物	90～100℃时黏度低，溶于丙酮，加工性好，204℃拉伸强度保持率为 97％
RX130－9	Ciba－Geigy［美］	新型 BMI 树脂	冲击韧性优异
X5245C	Narmco［美］	二氰酸酯和环氧改性 BMI 树脂	易加工，固化温度 180℃，固化物韧性较好，T_g = 228℃，适合与高应变碳纤维（1.8％）复合，用作飞机主承力件
X5250	Narmco［美］	X5245C 改良	贮存寿命长，与不同纤维匹配性好，耐湿热、抗冲击性和高温力学性能均优异，可作耐热 205℃结构件
QY8911	中航一集团 625 所［中］	改性 BMI 树脂	适于湿法制备预浸料，固化物耐热性、韧性、抗氧化性优良，复合材料能在 150～230℃使用
QY9511	中航一集团 625 所［中］	改性 BMI 树脂	适于湿法制备预浸料，固化物高韧性、耐热性和抗氧化性优良，复合材料能在 170℃使用
5405	西北工业大学，北京航空材料研究院［中］	改性 BMI 树脂	成形工艺性好，复合材料可在 130～150℃湿热条件下长期使用
5428	中航一集团北京航空材料研究院［中］	高韧性 BMI 树脂	适于热熔法制备预浸料，固化物高韧性、成形工艺好，复合材料可在 170℃湿热条件下长期使用
5429	中航一集团北京航空材料研究院［中］	高韧性 BMI 树脂	适于热熔法制备预浸料，成形工艺好，复合材料具有优异的韧性，可在 150℃湿热条件下长期使用
4501A	西北工业大学［中］	改性 BMI 树脂	树脂软化点低，溶于丙酮，固化物介电性能优异，适于人工介质材料及高性能复合材料树脂基体
4501B	西北工业大学［中］	改性 BMI 树脂	预浸料具有优异的黏性和铺覆性，复合材料介电性能优良，可低温成形，用途之一是制作先进战斗机机载雷达罩

3.2 常用 BMI 复合材料性能

表 3.4-26～表 3.4-32 给出了部分高性能 BMI 树脂基复合材料的力学性能和韧性。

表 3.4-26 T300/5405BMI 复合材料力学性能

性能		测试温度			试验方法
		室温	130℃	150℃	
纵向拉伸强度/MPa	典型值	1 841			GB/T 3354—1999
纵向拉伸弹性模量/GPa	典型值	157			
泊松比	典型值	0.36			

续表 3.4-26

性能		测试温度			试验方法
		室温	130℃	150℃	
横向拉伸强度/MPa	典型值	88.6			GB/T 3354—1999
横向拉伸弹性模量/GPa	典型值	9.19			
纵向压缩强度/MPa	典型值	1 102			GB/T 3856—1983
纵向压缩弹性模量/GPa	典型值	144			
横向压缩强度/MPa	典型值	186			
横向压缩弹性模量/GPa	典型值	10.3			

续表 3.4-26

性　　能		测试温度			试验方法
		室温	130℃	150℃	
纵横剪切强度/MPa	典型值	126			GB/T 3355—1982
纵横剪切模量/GPa	典型值	4.59			
层间剪切强度/MPa	典型值	101	70.6	64.4	JC/T 773—1982（1996）
弯曲强度/MPa	典型值	1 810	1 440	1 340	GB/T 3856—1983
弯曲弹性模量/GPa	典型值	122	125	126	

表 3.4-27　T300/5405BMI 复合材料韧性性能

性　　能			测试温度	试验方法
			室温	
开孔拉伸强度/MPa		典型值	286	NASA PR1142
开孔压缩强度/MPa		典型值	293	
层间断裂韧性① $G_{IC}/J\cdot m^{-2}$		典型值	236	
断裂强度①/MPa		典型值	315	
层间断裂韧性② $G_{IC}/J\cdot m^{-2}$		典型值	172	
断裂强度/MPa		典型值	557	
冲击后压缩性能	压缩强度/MPa	典型值	170	NASA PR1142（冲击能量 27.10 J）
	累积分层面积/mm^2	典型值	1 400	
	断裂应变/$\mu\varepsilon$	典型值	3 498	
冲击后压缩强度（溶液法）/MPa		典型值	191	BSS 7260
冲击后压缩强度（热熔法）/MPa		典型值	207	BSS 7260

① 铺层：[±30/±30/90/－90]s。
② 铺层：[±35/0/90]s。

表 3.4-28　T700/5428BMI 复合材料力学性能

性　　能		测试温度		试验方法
		室温	170℃	
纵向拉伸强度/MPa	典型值	2 150		GB/T 3354—1999
纵向拉伸弹性模量/GPa	典型值	125		
泊松比	典型值	0.32		
横向拉伸强度/MPa	典型值	65		
横向拉伸弹性模量/GPa	典型值	7.8		
横向拉伸应变/%	典型值	0.85		
纵向压缩强度/MPa	典型值	1 210		GB/T 3856—1983
纵向压缩弹性模量/GPa	典型值	107		
横向压缩强度/MPa	典型值	220		
横向压缩弹性模量/GPa	典型值	10		
纵横剪切强度/MPa	典型值	111		GB/T 3355—1982
纵横剪切模量/GPa	典型值	5.6		
层间剪切强度/MPa	典型值	97	64	JC/T 773—1982(1996)
纵向弯曲强度/MPa	典型值	1 640	1 240	GB/T 3356—1999
纵向弯曲弹性模量/GPa	典型值	120	120	

表 3.4-29　T700/5428BMI 复合材料韧性

性　　能		测试温度	试验方法
		室温	
横向拉伸强度/MPa	典型值	65	GB/T 3354—1999
横向拉伸弹性模量/GPa	典型值	7.8	
横向拉伸应变/%	典型值	0.85	
开孔拉伸强度/MPa	典型值	454	NASA PR 1142
开孔压缩强度/MPa	典型值	280	NASA PR 1142
边缘分层/$J\cdot m^{-2}$	典型值	301	NASA PR 1142
Ⅰ型应变能释放率（G_{IC}）/$J\cdot m^{-2}$	典型值	780	NASA PR 1142
冲击后压缩强度（CAI）/MPa	典型值	260	BSS－7260

表 3.4-30　T 700/5429BMI 复合材料力学性能

性能		测试温度		试验方法
		室温	150℃	
纵向拉伸强度/MPa	典型值	2 010		GB/T 3354—1999
纵向拉伸弹性模量/GPa	典型值	129		
泊松比	典型值	0.31		
纵向压缩强度/MPa	典型值	1 430		GB/T 3856—1999
纵向压缩弹性模量/GPa	典型值	116		
层间剪切强度/MPa	典型值	103	55	JC/T 773—1982(1996)
纵向弯曲强度/MPa	典型值	1 530	1 130	GB/T 3356—1999
纵向弯曲弹性模量/GPa	典型值	100	105	

表 3.4-31　T700/5429BMI 复合材料韧性性能

性　　能		测试温度	试验方法
		室温	
开孔拉伸强度/MPa	典型值	587	NASA PR 1142
开孔压缩强度/MPa	典型值	291	NASA PR 1142
边缘分层/$J\cdot m^{-2}$	典型值	281	NASA PR 1142
Ⅰ型应变能释放率（G_{IC}）/$J\cdot m^{-2}$	典型值	764	NASA PR 1142
冲击后压缩强度（CAI）/MPa	典型值	296	BSS－7260

表 3.4-32　T300/QY9511BMI 复合材料力学性能

性能		测试温度		试验方法
		RT	150℃	
横向拉伸强度/MPa	典型值	75		GB/T 3354—1999
横向拉伸弹性模量/GPa	典型值	10		
纵向压缩强度/MPa	典型值	1 530		GB/T 3856—1999
层间剪切强度/MPa	典型值	121		JC/T 773—1982(1996)
纵向弯曲强度/MPa	典型值	1 868	1 685	GB/T 3356—1999
纵向弯曲弹性模量/GPa	典型值	128	119	
横向弯曲强度/MPa	典型值	106	71	
横向弯曲弹性模量/GPa	典型值	10	8.9	

3.3　BMI树脂及其复合材料的应用

目前BMI树脂已比较广泛地应用于以下各种高新技术领域。

1）绝缘材料　主要用作高温预浸漆、层合板、覆铜板及模压塑料等。例如，BMI、环氧树脂和活性稀释剂等混合后可作为H级无溶剂浸渍漆，具有优异的耐老化性能、耐热性能、粘接力及化学腐蚀性能。

2）航空航天结构材料　主要与碳纤维层合，制备连续纤维增强复合材料，用作军机或民机或宇航器件的承力构件，如用作机翼蒙皮、尾翼、垂尾、飞机机身和骨架等。

3）耐磨材料　用作金刚石砂轮、重负荷砂轮、刹车片和耐高温轴承黏合剂等。

4）功能复合材料　BMI树脂的耐热性优于环氧树脂，工艺性与环氧相近，且耐湿热性能优异，因此BMI树脂基复合材料在航空航天领域得到了广泛的应用。如美国F－22的机翼、机身、尾翼、各种肋、梁及水平安定面的均采用高韧性BMI树脂复合材料制造。表3.4-33所列为部分高性能BMI复合材料在航空工业中的应用。

表3.4-33　几种主要BMI树脂在航空领域内的应用

碳纤维/树脂基体	应用领域	碳纤维/树脂基体	应用领域
IM7/5250－2	F－22中机身、骨架、操纵面	T300/QY 8911－1	翼、前机身、尾翼
T700/5428	平尾、中机身	T300/QY 8911－2	航天构件
T700/5429	机翼		
IM7/5250－4	F－22机翼蒙皮、安定面机	T300/540	机翼、尾翼蒙皮

编写：张宝艳（北京航空材料研究院）

第 5 章 氰酸酯树脂基体

早在 19 世纪下半叶，有人就企图通过次氯酸的酯与氰化物反应或者通过酚盐化合物与卤化氰反应获得氰酸酯，但都未能获得成功，得到的只是异氰酸酯或其他化合物。直到 20 世纪 50 年代末 60 年代初，R. Stroh和H. Gerber才首次合成出了真正的氰酸酯。1963 年，德国化学家E. Grigat首次发现了采用酚类化合物与卤化氰合成氰酸酯的简单方法，从此E. Grigat所在的Bayer公司对此进行了大量的研究工作。但是，由于在早期人们对氰酸酯的合成反应影响因素及其聚合反应机理不甚了解，从而影响了氰酸酯树脂的加工性能和使用性能，氰酸酯树脂的进一步推广应用自然也受到了极大的限制。1976 年Miles公司以70%氰酸酯丁酮溶液的形式推向市场，并应用于电子工业。但是，由于其在蒸汽焊接浸泡测试中的性能不稳定，Miles公司于 1978 年将该产品从市场撤出。随着研究工作的深入和科学技术的进步，到了 20 世纪 80 年代各公司才开发了具有实用价值的产品。

氰酸酯树脂通常定义为含有两个或者两个以上氰酸酯官能团的酚衍生物，它在热和催化剂作用下发生三环化反应，生成含有三嗪环的高交联密度网络结构的大分子。固化氰酸酯树脂具有低介电常数（2.8～3.2）和极小的介电损耗角正切值（0.002～0.008），高玻璃化转变温度（240～290℃），低收缩率，低吸湿率（<1.5%），优良的力学性能和黏结性能等，而且它具有与环氧树脂相似的加工工艺性，可在 177℃下固化，并在固化过程中无挥发性小分子产生。目前，氰酸酯树脂主要应用于三个方面：高速数字及高频用印制电路板，高性能透波结构材料和航空航天用高性能结构复合材料树脂基体。

1 氰酸酯树脂单体的合成

关于氰酸酯树脂单体的合成制备，已有许多文献进行了深入探讨，其合成制备可通过多种途径实施。但是，真正实现商业化并能制备出耐高温热固性氰酸酯树脂的方法只有一种，即在碱存在条件下，卤化氰与酚类化合物反应制备氰酸酯单体：

$$ArOH + HalCN \rightarrow ArOCN \qquad (3.5\text{-}1)$$

反应式（3.5-1）中的 Hal 可以是 Cl、Br、I 等卤素，但是通常采用在常温下是固体、稳定性好、反应活性适中和毒性相对较小的溴化氰；ArOH可以是单酚、多元酚，也可以的脂肪族羟基化合物。反应介质中的碱通常采用能接受质子酸的有机碱，如三乙胺等。这一类反应通常在－30～20℃下的有机溶剂中进行，根据各种酚的结构不同而反应温度各有差异，例如双酚 A 与溴化氰的反应温度通常控制在－30℃左右。反应生成的初产物经减压蒸馏或重结晶得到较为纯净的产物。目前商品化的氰酸酯树脂单体除 4，4－二氰酸酯基－二苯甲烷为低黏度液体外，其他氰酸酯树脂单体均为结晶固体。在氰酸酯树脂单体的合成过程中，主要有两类副反应发生，一是由于合成反应是在碱性环境下进行的，因此有少量的氰酸酯单体在碱的催化下发生三聚反应生成非晶态的半固体状的氰酸酯齐聚物［式（3.5-2）］。同时，在碱性条件下，体系中含有的少量水分或合成原料酚本身与反应生成的氰酸酯继续反应生成氨基甲酸酯或亚氨基碳酸酯等［如式（3.5-3）和式（3.5-4）所示］，这些少量杂质的存在将影响合成产物的贮存稳定性和最终产品使用性能（如耐热性和耐水解性等）。

同时需要指出的是，脂肪族氰酸酯在加热条件下很容易发生异构化反应生成异氰酸酯：

$$3R{-}O{-}C{\equiv}R \longrightarrow \text{三嗪环（N、C 交替六元环，三个 C 上各连 }{-}O{-}R\text{）} \qquad (3.5\text{-}2)$$

$$ArCON + H_2O \longrightarrow ArO{-}\overset{NH}{\overset{\|}{C}}{-}OH \longrightarrow ArO{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}NH_2 \qquad (3.5\text{-}3)$$

$$ArOCN + ArOH \longrightarrow ArO{-}\overset{NH}{\overset{\|}{C}}{-}OAr \qquad (3.5\text{-}4)$$

$$Ar{-}OC{\equiv}N \xrightarrow{\Delta} Ar{-}N{=}C{=}O \qquad (3.5\text{-}5)$$

这种方法合成氰酸酯非常适合于工业化生产，工艺路线简单，合成产率和产品纯度高，而且生产的芳香族氰酸酯的稳定性极好，由它们所制造的最终产品使用性能优异。

第二种合成氰酸酯的方法，也是最早合成氰酸酯的方法，即用碱性酚盐（如酚钠）类化合物与卤化氰反应，但是，在这种合成方法中，反应生成的氰酸酯很容易在强碱性催化条件下发生三聚反应以及与酚反应生成亚氨基碳酸酯：

$$RONa + HalCN \longrightarrow \begin{cases} R{-}O\overset{NNa}{\overset{\|}{C}}{-}Hal \xrightarrow{ROH} R{-}O\overset{NH}{\overset{\|}{C}}{-}OR \\ R{-}OCN \xrightarrow{RONa} \text{三嗪环（三个 C 上各连 }{-}OR\text{）} \end{cases} \qquad (3.5\text{-}6)$$

在发现这种合成发的初期，产率很低，产物纯度不高，因此很难将此法应用于氰酸酯的规模化、商业化的生产。但是，据文献报道，在适当的工艺条件下，用此反应也能制备出高纯度的芳香族氰酸酯。例如，在季铵存在的条件下，将酚钠水溶液与高度分散在水溶液中的卤化氰反应，即可制得高纯度的氰酸酯。在季铵的催化和低温条件下，多烷基酚铵盐与有机溶剂中过量的卤化氰反应也可制得高纯度氰酸酯。

在E. Grigat发现式（3.5-1）反应的氰酸酯的制备方法一年之后，D. Martin和Berlin等也发现了一类新的氰酸酯制备方法，即热分解苯氧基 1，2，3，4－噻三唑和乙氧基－1，2，3，4－噻三唑制备氰酸酯：

$$R{-}O{-}C{=}S{-}Cl \xrightarrow{NaN_3} R{-}O{-}\text{(1,2,3,4-噻三唑环：C、S、N、N、N)} \xrightarrow[-S,-N_2]{\Delta} R{-}OCN \qquad (3.5\text{-}7)$$

$$R{-}O{-}C{=}S{-}NH{-}NH_2 \xrightarrow{HNO_3} R{-}O{-}\text{(1,2,3,4-噻三唑环：C、S、N、N、N)} \xrightarrow[-S,-N_2]{\Delta} R{-}OCN \qquad (3.5\text{-}8)$$

式（3.5-7）和式（3.5-8）中的 R 基可以是芳香基，也可以是脂肪基，因此采用这种方法不仅可以制备芳香族氰酸酯，也可以得到产率和纯度较高的脂肪族氰酸酯。但是，采用这种方法制备氰酸酯的产率往往低于式（3.5-1）方法制备氰酸酯的产率，式（3.5-7）方法制备氰酸酯的产率只有 60%，式（3.5-8）方法的合成产率也只有 70%～80%，而且这类合成工艺方法的工艺路线相当复杂。

另外一条制备氰酸酯的合成途径是，将单质溴加入氰化钠或氰化钾的水溶液中，然后在叔胺（TA）存在下，将它分散入酚类化合物的四氯化碳溶液中反应：

$$Br_2 + NaCN + ArOH + TA \longrightarrow ArOCN + NaBr + TA.HBr \tag{3.5-9}$$

采用这种合成方法的好处在于，可以省去制备易于挥发或升华、有剧毒的卤化氰，使总体工艺一步化、简单化，但是这又大大增加了最终产物氰酸酯的提纯难度。

Jesen 和 Holm 曾通过硫代氨基甲酸酯与重金属氧化物反应，消去硫化氢制备氰酸酯，但这种方法的产率只有40%～57%。这种方法已被证实是不很成功的途径：

$$NH_2-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-O-R \xrightarrow{HgO} R-OCN + H_2S \tag{3.5-10}$$

表 3.5-1 是一些已被成功合成的氰酸酯的结构与热性能。这些氰酸酯除双酚 E 氰酸酯是低黏度液体外，其他单体均为结晶固体，但是这些晶体的熔点都低于制备它们的酚类化合物的熔点，使氰酸酯有较好的工艺性。

表 3.5-1　氰酸酯树脂及其热性能

氰酸酯结构	熔点/℃	T_{od}/℃	T_{wt}/℃
NCO—⟨苯环⟩—OCN（对位）	78～79.5	360	390
NCO—⟨苯环⟩—OCN（间位）	115	395	390
CH_3、NCO、OCN 取代苯环	72～74	—	—
NCO、NCO、OCN 取代苯环	102	—	—
NCO—⟨苯环⟩—⟨苯环⟩—OCN	133	380	390
$(CH_3)_3C$、$(CH_3)_3C$ 取代的 NCO—⟨苯环⟩—⟨苯环⟩—OCN（$C(CH_3)_3$、$C(CH_3)_3$）	263	—	—
NCO—⟨苯环⟩—CH_2—⟨苯环⟩—OCN	108	370	400
NCO—⟨苯环⟩—O—⟨苯环⟩—OCN	89	400	380
NCO—⟨苯环⟩—S—⟨苯环⟩—OCN	94	—	400

续表 3.5-1

氰酸酯结构	熔点/℃	T_{od}/℃	T_{wt}/℃
CH_3、CH_3 取代的 NCO—⟨苯环⟩—CH_2—⟨苯环⟩—OCN（CH_3、CH_3）	106	—	403
$(CH_3)_3C$、$(CH_3)_3C$ 取代的 NCO—⟨苯环⟩—CH_2—⟨苯环⟩—OCN（$C(CH_3)_3$、$C(CH_3)_3$）	206	—	—
NCO—⟨苯环⟩—SO_2—⟨苯环⟩—OCN	182	360	360
NCO—⟨苯环⟩—$C(CH_3)_2$—⟨苯环⟩—OCN	79	385	411
CH_3 取代的 NCO—⟨苯环⟩—$C(CH_3)_2$—⟨苯环⟩—OCN（CH_3）	77～78	280	280
NCO—⟨苯环⟩—CH(CH_3)—⟨苯环⟩—OCN	低黏度液体，0.1 MPa·s（室温）	—	408
NCO—⟨苯环⟩—CH(CH_3)—⟨苯环⟩—CH(CH_3)—⟨苯环⟩—OCN（CH_3、CH_3）	淡黄色液体（在贮存过程中会结晶，T_m为 68℃）	（T_g = 192℃）	—
OCN、OCN、OCN 取代的 ⟨苯环⟩—$[CH_2$—⟨苯环⟩$]_n$—CH_2—⟨苯环⟩	半固体状非晶体	（270℃ < T_g < 350℃）	—
NCO—⟨苯环⟩—$C(CF_3)_2$—⟨苯环⟩—OCN	88	360	431
NCO—⟨苯环⟩—CHC_6H_5—⟨苯环⟩—OCN	73	410	410
NCO—⟨苯环⟩—$C(CH_3)(C_6H_5)$—⟨苯环⟩—OCN	88	370	395
NCO—⟨苯环⟩—$C(C_6H_5)_2$—⟨苯环⟩—OCN	191	360	400
NCO—⟨苯环⟩—（酚酞结构，O）—⟨苯环⟩—OCN	135	385	405
NCO—⟨苯环⟩—（蒽酮结构，O）—⟨苯环⟩—OCN	170	395	400
NCO—⟨苯环⟩—（芴结构）—⟨苯环⟩—OCN	163	375	400

续表 3.5-1

氰酸酯结构	熔点/℃	T_{od}/℃	T_{wt}/℃
NCO—⟨苯环⟩—N—N—⟨苯环⟩—OCN	163	—	—
NCO—(萘环)—OCN	不熔融	—	—
OCN, NCO (联萘结构)	149	—	—
OCN, NCO, OCN (三苯基苯结构)	晶体	—	—
NCO—⟨苯环⟩—(桥环)—⟨苯环⟩—OCN	半固体状，0.7 Pa·s (85℃)	—	405

2　氰酸酯树脂的固化反应

2.1　氰酸酯固化反应机理

研究表明，绝对纯的芳香氰酸酯即使在加热的条件下也不会发生聚合反应。但是，在官能团中，由于氧原子和氮原子的电负性，使其相邻碳原子表现出较强的亲电性：

$$Ph—\ddot{O}—{}^{+\delta}C\equiv N^{-\delta}$$

因此，在亲核试剂的作用下，氰酸酯官能团的反应既能被酸催化，也能被碱催化。

单官能氰酸酯模型化合物在添加含活泼氢的水（或者酸）的条件下也很难发生。模型化合物对叔丁基苯氰酸酯(PTBPCN)在无催化剂条件下在丁酮和丙酮溶液中100℃×5 h反应后，将蒸去溶剂的反应混合物作N－NMR分析，结果表明，体系并未发生任何反应，而相同的体系在加入200×10^{-6}辛酸锌催化剂后在100℃下加热1 h即发生了明显的三聚反应，以及少量的氰酸酯发生水解反应［式（3.5-3)]，图3.5-1所示是这一实验的结果。

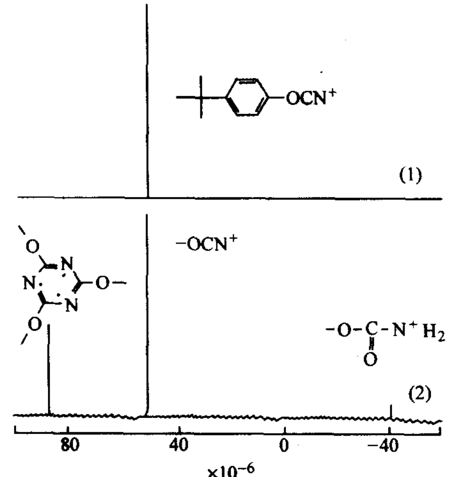


图 3.5-1　富氮 PTBPCN 反应的 N－NMR 谱（100℃）

（1）无催化剂（100℃×5 h）；（2）200×10^{-6}辛酸锌（100℃×1 h）

通过不同方法合成的氰酸酯，有的不含有残余酚，有的含有微量的残余酚。即使含有残余酚的氰酸酯的固化反应也非常缓慢。要使高纯度的氰酸酯单体聚合反应，必须加入两种催化剂；一是带有活泼氢的化合物，如单酚、水等(2%～6%)；二是金属催化剂，如路易斯酸、有机金属盐等。由于氰酸酯官能团含有孤对电子和给电子π键，因此它易与金属化合物形成络合物。因此，像金属羰酸盐、$ZnCl_2$、$AlCl_3$这样的化合物可以作为催化剂催化氰酸酯官能团的三聚反应，但是这些金属盐在氰酸酯树脂中的溶解性很差，因而它们的催化效率很低。为了提高催化剂的催化效率，加入能溶于氰酸酯的有机金属化合物才能有效地催化氰酸酯固化。图3.5-2是氰酸酯在金属盐和酚催化下的聚合反应机理，在反应过程中，在氰酸酯分子流动性较大的情况下，金属离子首先将氰酸酯分子集聚在酯基周围，然后酚羟基与金属离子周围的氰酸酯亲核加成反应生成亚胺碳酸酯，继续与两个氰酸酯加成并最后闭环脱去一个分子酚形成三嗪环。反应过程中金属盐是主催化剂，酚是协同催化剂，酚的作用是通过质子的转移促进闭环反应。

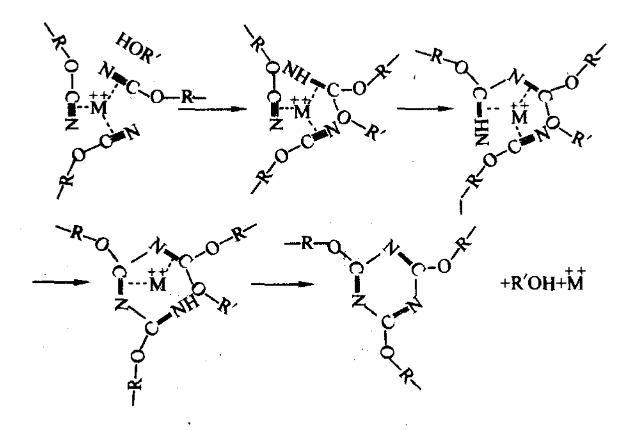


图 3.5-2　氰酸酯催化剂聚合反应机理

2.2　氰酸酯固化反应动力学

在氰酸酯的三环化反应过程中，其聚合反应由4个与氰酸酯单体、金属催化剂以及氰酸酯/催化剂络合物有关的基元反应组成。氰酸酯官能团首先与催化剂金属离子形成络合物，并通过络合物实现链增长，在含活泼氢化合物的作用下通过质子转移促进闭环反应。其4个基元反应为：

$$Cy+M\xrightarrow{K_1}C_1M^*\qquad Cy+C_1M\xrightarrow{K_2}C_2M^*$$

$$Cy+C_2M\xrightarrow{K_3}C_3M^*\qquad C_3M^*\xrightarrow{K_3}T+M^*$$

式中，Cy为未反应的单位；T为三嗪环；M为金属离子C_1M^*、C_2M^*、C_3M^*分别为1:1、1:2、1:3金属离子/氰酸酯的络合物；K_i为各基元反应的速度常数。其总反应方程式可表示为：

$$3Cy+M\longrightarrow T+M$$

假设在反应过程中，在反应的任何阶段，几种络合物的浓度都是相同的，即 $[C_1M^*]=[C_2M^*]=[C_3M^*]$，由此假设条件及上述的反应式可推出：$K_2=K_3\geqslant K_1$（$[M]\geqslant[CM]$），进而推出氰酸酯官能团的消耗速度：

$$\frac{d[Cy]}{dt}=\frac{2K_2K_1}{K_4}[M][Cy]^2\qquad(3.5\text{-}11)$$

同时，假设金属离子浓度近似地等于金属催化剂的初始浓度，即 $[M]=[M_0]$，则式（3.5-11）为：

$$\frac{d[Cy]}{dt}=\frac{2K_2K_1}{K_4}[M_0][Cy]^2=-\ [Cy]^2\qquad(3.5\text{-}12)$$

由式（3.5-12）可见，氰酸酯的三聚反应动力学符合二

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

级反应动力学模型。由动力学方程的推导过程可知，三聚反应速度常数与催化剂金属离子的浓度呈正比关系。根据Arrhenius公式及不同温度下不同催化剂的反应速度常数，可以求出和不同金属催化剂聚合的反应活化能。表3.5-2是BPACy的几种配方的反应速度常数、活化能和频率因子。由反应速度常数可见，锌、锰、钴盐催化剂的催化能力依次为：Zn > Mn > Co，金属盐催化反应活性与金属离子的配位数有关，其中锌盐具有最低的配位数，在氰酸酯成环过程中其络合物的扩散活动能力较高，因此其催化的BPACy树脂的反应活性较高。从研究结果看，各种催化剂催化的树脂的反应活化能（E_a）基本在75～104 kJ/mol之间。需要指出的是，式（3.5-12）的动力学方程只适用于反应的动力学控制段，动力学控制阶段通常为固化温度大于玻璃化转变温度约30℃的阶段。

表 3.5-2 几种 BPACy 配方的动力学参数

配方	E_a /kJ·mol^{-1}	LnA /s^{-1}	反应速度常数 $k/10^{-3}$			
			130℃	150℃	157℃	200℃
BPACy/100×10^{-6}Zn/4 OH	80.2	16.5	0.60	2.1	8.97	19.1
BPACy/100×10^{-6}Mn/4 OH	76.2	15.2	0.47	1.52	6.48	12.3
BPACy/100×10^{-6}Cn/4 OH	103.4	22.3	0.13	0.62	5.47	10.95

在氰酸酯固化过程中，可以通过IR光谱来监测，反应中2270 cm^{-1}光谱带消失并出现新的1 565 cm^{-1}及1 370 cm^{-1}吸收光谱带。2 270 cm^{-1}是C≡N的拉伸振动光谱，1 565 cm^{-1}和1 370 cm^{-1}是氰酸酯经三环化反应形成的三嗪环的振动吸收。图3.5-3是BPACy在（100×10^{-6}锌盐和4%单酚）催化下，不同反应温度氰酸酯官能团浓度分数变化（IR监测氰酸酯的反应程度）。由图3.5-4可见，当氰酸酯官能团转化率较高时，即凝胶化以后，反应体系流动性变差，反应不再符合动力学模型，而是由传质过程控制。反应体系凝胶化后，含活泼氢化合物，特别是壬基酚，比金属离子更能催化氰酸酯官能团的转化，这可能是由于壬基酚在体系中的传质更为容易的原因。

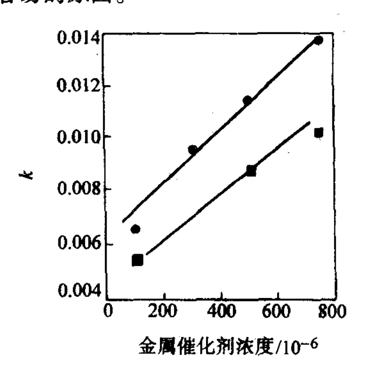


图 3.5-3 速度常数与金属催化剂浓度之间的关系
●，■分别为Co和Mn金属催化剂（含4%的酚羟基）

2.3 催化剂对固化反应的影响

在氰酸酯固化过程中，不仅催化剂的金属离子的种类和浓度对固化反应有很大影响，而且催化剂的有机离子和协同催化剂活性氢化合物的浓度及类型对反应也有重要影响。

图3.5-5是壬基酚浓度对环烷酸铜催化的固化BPACy浇铸体的热变形温度的影响。对于壬基酚浓度<2%（0.013 OH/OCN的摩尔比）的体系在177℃×3 h条件下不能充分固化，FTIR和DSC分析表明其固化度只有70%～75%；而将酚浓度增至6%（0.038 OH/OCN的摩尔比）时，其固化度可达91%，HDT为186℃。这是由于在树脂凝胶化后，反应速

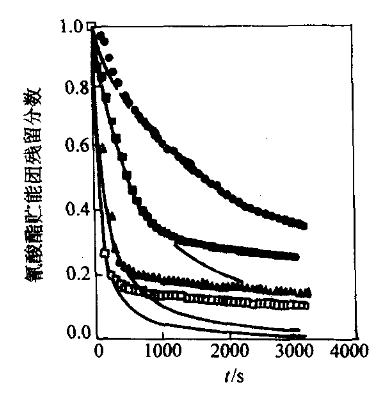


图 3.5-4 理论模型与实验结果比较
—为模型计算结果；●，■，□，▲分别为130℃、150℃、175℃和200℃下的实验结果

度为壬基酚的传质控制，因此高浓度的壬基酚更有利于氰酸酯在凝胶化后的固化反应。而树脂经250℃×1 h后固化后，2%壬基酚的浇铸体具有260℃的高热变形温度（转化率97%），而6%的壬基酚浇铸体的HDT仅为220℃（转化率>98%）。这是因为适量的壬基酚既能充分地使—OCN三环化成三嗪环，又不致使酚与—OCN反应生成亚胺碳酸酯（使树脂的交联密度降低），因而其HDT很高；而高浓度（6%）的酚虽能使—OCN充分转化，但酚与—OCN的反应使固化树脂的交联密度降低，因而HDT反而较低。图3.5-6是在不同后固化条件下的BPACy树脂固化物的T_g随壬基酚的浓度的变化关系，结果表明，经250℃后固化的样品其玻璃化转变温度随着壬基酚浓度的增加而下降；同时表明，将后固化温度提高到285℃后，树脂的T_g（2%壬基酚）相对250℃后固化没有增加。但是，对于没有加壬基酚的树脂的T_g从270℃提高到295℃。因此可以认为，对于壬基酚含量少于2%的配方，为了达到高的转化率，进行高温后处理是必要的。壬基酚的浓度还严重影响到固化树脂的力学、耐热和耐化学性能，表3.5-3是它们的力学和耐热耐化学性能。

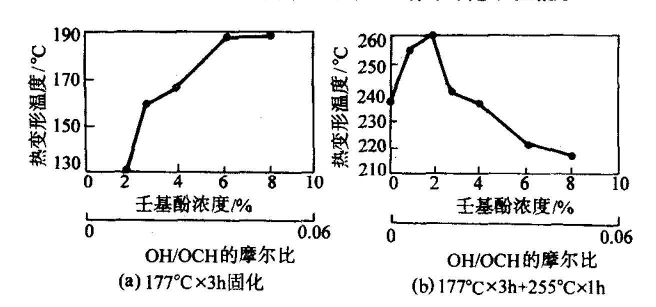


图 3.5-5 壬基酚浓度对环烷酸铜催化的固化 BPACy 浇铸体的热变形温度影响

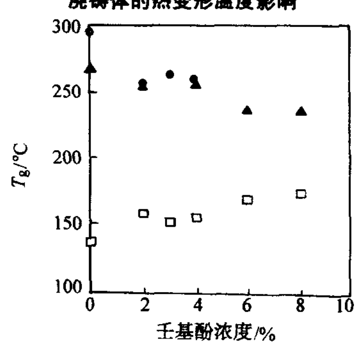


图 3.5-6 BPACy 氰酸酯树脂的 T_g 与壬基酚浓度的关系
最高固化温度：□－175℃；▲－285℃；●－300℃

表 3.5-3　双酚 A 氰酸酯树脂基体在不同催化剂和固化工艺下的性能

壬基酚浓度/%	1.7		6.0	
固化温度/℃	177	250	177	150
氰酸酯官能团转化率/%	72	97	91	>98
热变形温度（干态）/℃	108	260	186	222
热变形温度①（湿态）/℃	（失败）	172	161	174
吸湿率①/%	（失败）	1.9	1.1	1.4
拉伸强度/MPa	（脆）	82.7	70.3	78.5
拉伸模量/GPa	（脆）	3.24	3.24	2.96
拉伸应变/%	（脆）	3.6	2.5	2.8
$MeCl_2$ 吸湿率②/%	（失败）	5.8	15.5	7.6

① 湿态条件：92℃、95%RH 状态下处理 64 h；② 室温 3 h。

活性氢化合物的种类对固化反应以及固化物的性能也有重要影响。表 3.5-4 是几种不同类型的酚对氰酸酯固化反应及其固化物性能的影响。酚的类型除影响其反应速度外，也影响其力学性能，含邻苯二酚的配方的耐湿热性能较好，但它的力学性能比其他配方低得多，而且其韧性也较差。

表 3.5-4　不同类型的酚对氰酸酯固化物的影响

固化工艺	性　　能	壬基酚	邻甲酚	邻苯二酚
177℃ × 3 h	凝胶时间（104.4℃）/min	40	35	40
	热变形温度（干态）/℃	162	169	188
	热变形温度（湿态）/℃	133	134	156
	吸湿率/%	1.5	1.6	1.7
	拉伸强度/MPa	83.4	79.9	57.9
	拉伸断裂伸长率/%	2.6	2.4	1.7
177 × 3 h + 232 × 1 h	热变形温度（干态）/℃	209	205	211
	热变形温度（湿态）/℃	156	151	168
	吸湿率/%	1.5	1.7	1.6
	弯曲强度/MPa	135.7	131.6	94.4
	弯曲伸长率/%	4.5	4.0	3.0

注：树脂均用 0.025%环烷酸铜为催化剂，活泼氢的摩尔分数为 3.2%（相对于氰酸酯官能团）。

图 3.5-7 是乙酰丙酮钴和不同浓度下催化 BPACy 反应的凝胶时间曲线。由图可见，对于相同浓度、不同阴离子的钴盐，其凝胶时间有较大的差异，其中羧酸盐的催化效率远远高于乙酰丙盐。实际上可以认为乙酰丙盐是一种潜伏性催化剂，而且它们催化所得固化树脂的耐水解性能优于其他类型催化剂。表 3.5-5 是几种铜离子络合物对反应的影响。表 3.5-5 中所列为催化剂含量为 2%mol/CON 在 25℃下凝胶硬化所需的时间，结果再次说明了阴离子种类对树脂反应活性的影响。

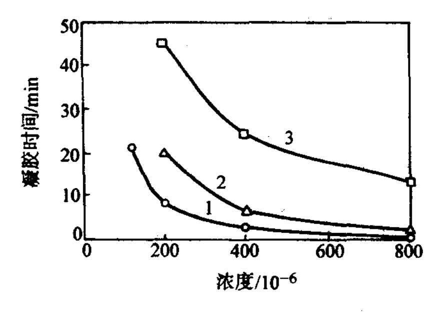


图 3.5-7　凝胶时间与钴盐种类及浓度的关系
1—乙酰丙酮钴；2—环烷酸钴；3—辛酸钴

表 3.5-5　不同铜离子络合物对 BPACy 的反应性影响

催化剂	$CuCl_2$	Cu $(Sal)_2$	Cu $(AcAc)_2$	Cu $(Bac)_2$	Cu $(F_6Ac)_2$
凝胶时间/min	116	31	34	100	54

不同类型的金属离子对氰酸酯固化反应的影响更为重要。表 3.5-6 列出了乙酰丙酮金属离子对氰酸酯固化反应的影响。同是在 104℃的反应温度，Mn^{2+}、M^{3+} 和 Zn^{2+} 盐催化的 BPACy 的凝胶时间只有 20 min，而 Co^{3+} 则需要 240 min。而且这些盐催化固化所得树脂的力学性能也有较大差异，它们的弯曲强度从 178 ~ 119 MPa 不等，其弯曲应变高的达 7.7%，而低的只有 4.8%。在这些催化剂中 Zn^{2+}、Cu^{2+}、Mg^{2+}、Co^{2+}、Co^{3+} 是比较好的催化剂；虽然 Fe^{3+}、Ti^{3+}、Pb^{2+}、Sb^{2+} 和 Sn^{2+} 等也有较高的催化效率，但它们对交联氰酸酯的水解反应的催化也较大。

表 3.5-6　乙酰丙酮盐对 BPACy 固化反应的影响

催化剂浓度 /10^{-6}	金属								
	Cu（Ⅱ）360	Co（Ⅱ）160	Co（Ⅲ）116	Al（Ⅲ）249	Fe（Ⅲ）64	Mn（Ⅱ）434	Mn（Ⅲ）312	Ni（Ⅱ）570	Zn（Ⅱ）174
104℃凝胶时间 /min	60	190	240	210	34	20	20	80	20
177℃凝胶时间 /min	2.0	4.0	4.0	4.0	1.5	0.83	1.17	3.5	0.83
固化度 /%	96.6	95.7	95.8	96.8	96.5	93.8	95.0	96.0	95.8
热变形温度（干态）/℃	244	243	248	238	239	242	241	241	243
弯曲强度 /GPa	173.63	178.45	126.78	124.71	142.62	156.40	158.47	119.2	119.2
弯曲模量 /MPa	2.96	3.1	3.1	2.9	2.96	2.96	2.9	3.1	3.03
弯曲应变 /%	7.7	6.7	5.5	4.6	5.3	6.0	6.3	4.8	6.0

金属离子种类和浓度对固化氰酸酯交联网络的热稳定性的影响也各不相同。在 4%壬基酚和金属催化剂的催化下，在 177℃ × 1 h + 250℃ × 1 h 工艺条件下，BPACy 固化物的玻璃化转变温度与催化剂的种类和浓度有关（如图 3.5-8 所示），配方中含金属催化剂为 100 × 10^{-6}时树脂的最高玻璃化转变温度在 250 ~ 260℃之间。但是，以锌盐为催化剂的树脂的 T_g 随催化剂浓度增加而降低，当锌催化剂浓度为 750 × 10^{-6}时，树脂的 T_g 已降到 190℃；而以锰和钴为催化剂的样品的 T_g 则基本不随催化剂的浓度变化而变化。在图 3.5-9 中，用热失重分析以 4%壬基酚和分别以 100 × 10^{-6} Zn、750 × 10^{-6} Zn 和 750 × 10^{-6} Mn 催化剂催化固化的 BPACy 聚合物，750 × 10^{-6} Mn 催化样品的起始热分解温度在 450℃以上，而 750 × 10^{-6} Zn 催化样品的起始热分解温度在 250 ~ 300℃，即使 100 × 10^{-6} Zn 催化的固化样品的热失重起始温度也仅在 400℃左右。另外，100 × 10^{-6} Zn 和 750 × 10^{-6} Mn 催化固化的样品在 600℃左右出现第二个失重台阶，而 750 × 10^{-6} Zn 固化的样品分别在 500℃和 600℃左右呈现第二、三两个失重台阶。通过 GPC 对单官能团模型化合物的催化研究表明，在高浓度锌盐催化反应下会产生一定量的氰酸酯二聚体，二聚体的产生可能就是锌盐催化固化物的玻璃化转变温度和分解温度较低的原因。

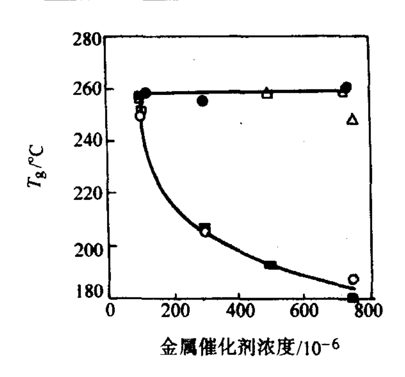


图 3.5-8　玻璃化转变温度随催化剂种类和浓度的变化

■，○，▲，□，●分别代表辛酸盐、环烷酸锌、辛酸锰、环烷酸锰、乙酰丙酮钴

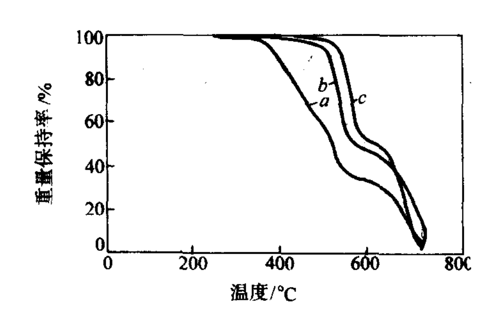


图 3.5-9　4%壬基酚与 Zn^{+} 和 Mn^{+} 催化固化的 BPACy 聚合物的热失重分析

a—$750\times10^{-6}Zn^{2+}$；b—$100\times10^{-6}Zn^{2+}$；c—$750\times10^{-6}Mn^{2+}$

3　氰酸酯树脂改性环氧及双马树脂

如第一节所述，氰酸酯树脂具有其他热固性树脂所不具备的优异使用性能和工艺特点，因此应用氰酸酯改性环氧及双马来酰胺树脂等热固性树脂，不仅可以改善这些树脂的某些使用性能（如耐湿热性能、抗冲击性能等），而且可以改善它们的成形工艺性。

3.1　氰酸酯改性环氧树脂

环氧树脂是一类综合性能优良的树脂，它在复合材料中得到了广泛的应用。但是常规的环氧树脂基体中含有大量固化反应生成的羟基等极性基团，树脂基体吸湿率高，使其复合材料在湿热环境下的力学性能显著下降。利用氰酸酯树脂改性（固化）环氧树脂，固化树脂分子结构中不含羟基、胺基等极性基团，因此吸湿率低，树脂基体耐湿热性能好；固化树脂中含有五元噁唑啉杂环和六元三嗪环结构，因此具有较好的耐热性；固化树脂分子结构中大量的“—C—O—”醚键结构，故又具有较好的韧性。通常情况下，加入 30%（质量分数）氰酸酯即可在 180℃下固化双酚 A 型环氧树脂，而且其复合材料的工艺性能优良。

（1）氰酸酯改性环氧树脂的固化反应

为了便于深入研究氰酸酯/环氧共聚反应机理，人们采用单官能团模型化合物氰酸酯 CPCy 和环氧 PGE 进行共聚反应机理研究。

CPCy: ⟨苯环⟩—C(CH_3)(CH_3)—⟨苯环⟩—OCN　PGE: ⟨苯环⟩—O—CH_2CH—CH_2（CH 与 CH_2 间以 O 成环氧环）

在钛酸酯催化下，等摩尔的 CPCy 和 PGE 在 177℃下的反应表明，氰酸酯官能团的 60%转化成三聚体。GPC 实验表明，等摩尔的 CPCy 和 GPE 的反应产物由 57%的氰酸酯三聚体、13%的噁唑啉、4%的氰酸酯化合物和 26%的 PGE 组成。

图 3.5-10 只是 CPCy 与 PGE 反应瞬时的组成分布，实际上应用高效液相色谱（HPLC）监控 CPCy/PGE 反应体系剩余混合物及新反应生成化合物在不同反应时间下的分布情况时（图 3.5-11），发现 PGE 的消耗速度比 CPCy 慢，更为重要的是，随着反应的进行，三聚体含量在较短的反应时间内即达到一个最大含量值，然后三聚体的含量开始下降，并在反应最后达到一个较低的平衡值（这个平衡值和 CPCy 与 PGE 的配比有关），并且在三聚体的含量开始下降的时候，噁唑啉才开始明显生成。

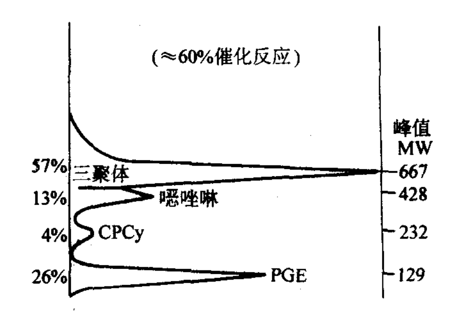


图 3.5-10　等摩尔 CPCy 与 PGE 反应混合物的 GPC 峰谱分布

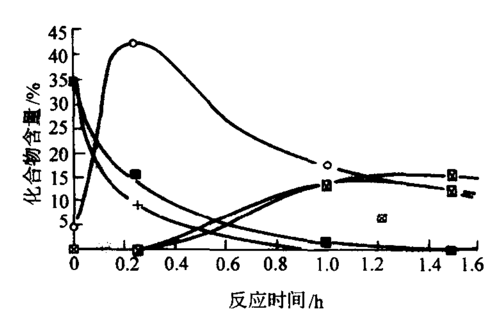


图 3.5-11　CPCy/PGE 反应体系中化合物含量分布

× - CPCy；⊠ - PGE；■ - 三聚体；○ - 噁唑啉

傅里叶红外分析（FTIR）是研究氰酸酯/环氧树脂体系反应的一种重要手段。如下是氰酸酯/环氧共固化反应中的相关化学基团所对应的红外吸收特征频率：

基团	CH_2	—C≡N	—C—O— (C=O)	C＝N	唑啉环	三嗪环	三嗪环≡C—O—	芳醚	环氧
波数/cm^{-1}	2 875	2 230	1 760	1 695	1 608	1 565	1 365	1 245	915

CPCy/PGE 体系反应混合物的 FTIR 图谱表明，反应混合物中含有未反应的 CPCy、PGE 及反应生成的 CPCy 三聚体、噁唑啉及聚醚结构。

笔者曾研究了 BPACy 与双酚 A 型环氧的共固化反应。FTIR研究表明（图 3.5-12），氰酸酯基团的消耗速度明显快于环氧基团。从反应前期的 FTIR 谱图可以明显地看出三聚氰酸酯结构的存在，但随着固化反应的深入进行，三聚氰酸酯的特征峰（1 565 cm^{-1}及 1 372 cm^{-1}）大大减弱，甚至消失，而噁唑啉结构的特征峰 1 760 cm^{-1}及 1 690 cm^{-1}的强度逐渐加强。因此在 BPACy/双酚 A 型环氧的配比小于 1 的固化树脂最终结构中主要以噁唑啉和聚醚结构的形式存在，而分子结构中的三嗪环结构很少。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

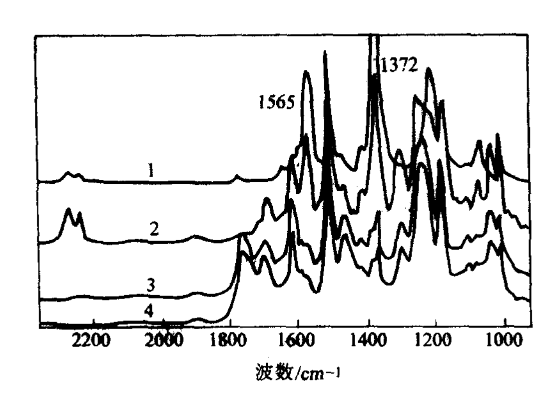


图 3.5-12　氰酸酯/环氧树脂共聚反应的 FTIR 谱图

1—固化的氰酸酯；2—环氧/氰酸酯 180℃ × 15 min；
3—环氧/氰酸酯 180℃ × 1 h；
4—环氧/氰酸酯 180℃ × 1 h + 200℃ × 2.5 h

综合上述研究结果，可以发现氰酸酯与环氧树脂的共聚反应主要按以下反应机理进行：

$$3R{-}O{-}C{\equiv}N \xrightarrow{\text{碱}} \text{(三嗪环：}R{-}O{-}C\text{、}C{-}O{-}R\text{、}C{-}O{-}R\text{，环上 N、N、N)} \tag{3.5-13}$$

$$R{-}O{-}C{\equiv}N + R'{-}\underset{\diagdown O \diagup}{CH{-}CH_2} \xrightarrow{\triangle} R{-}O{-}C\text{(噁唑啉环：}{=}N{-}CH_2{-}CH(R'){-}O{-}\text{)} \tag{3.5-14}$$

$$\text{三嗪环}({-}Ar{-}O{-})_3 + 3R'{-}\underset{\diagdown O \diagup}{CH{-}CH_2} \xrightarrow{\triangle} 3R{-}O{-}C\text{(噁唑啉环：}{=}N{-}CH_2{-}CH(R'){-}O{-}\text{)} \tag{3.5-15}$$

$$nR'{-}\underset{\diagdown O \diagup}{CH{-}CH_2} + R''{-}OH \xrightarrow[\text{聚醚化反应}]{\triangle} H{+}O{-}\underset{R'}{CH}{-}CH_2{+}_n OR'' \tag{3.5-16}$$

红外分析表明，环氧官能团开环形成聚醚的反应主要发生在反应的后阶段。在使用有机金属盐催化剂时，环氧化合物 PGE 也可能按阳离子聚合或配位聚合反应生成聚醚结构：

$$nR{-}\underset{\diagdown O \diagup}{CH{-}CH_2} \xrightarrow{\text{路易斯酸}} ({-}O{-}\underset{R}{CH}{-}CH_2{-}O{-}) \rightarrow H{+}O{-}\underset{R}{CH}{-}CH_2{+}_n O{-} \tag{3.5-17}$$

$$nR{-}\underset{\diagdown O \diagup}{CH{-}CH_2} \xrightarrow{M(L)_m} H{+}O{-}\underset{R}{CH}{-}CH_2{+}_n O{-} \tag{3.5-18}$$

众所周知，在无催化剂和固化剂的条件下，无论是氰酸酯还是环氧树脂都很难单独进行固化反应。但是，当氰酸酯与环氧树脂的混合物进行固化时，少量的氰酸酯树脂即能促进环氧树脂的固化，而更为少量的环氧树脂也能促进氰酸酯树脂的固化反应，也就是说反应中氰酸酯与环氧树脂相互催化（图 3.5-13）。

氰酸酯固化环氧树脂可以在无催化剂的条件下完全固化，也可以在催化剂的催化下进行固化反应。在外加催化剂下，树脂的固化机理及固化物的分子结构都有一定的差异。表 3.5-7 是不同催化剂浓度对该类树脂体系活性的影响，从表中可见催化剂对树脂体系的反应活性有很大影响。表 3.5-7 中配方 D 的凝固时间很短（1.2 min），反应活性很大，该配方甚至可以满足RTM工艺树脂的要求。图 3.5-14 是无催化剂的树脂和含 500×10^{-6} 乙酰丙酮催化剂的树脂在 180℃下的固化度随时间的变化曲线（采用 FTIR 测定环氧固化度），未加催化剂的树脂经半小时固化后，其环氧官能团的固化度只达到 72%，而加入 500×16^{-6} 催化剂的树脂则达到了 97.5%，而加催化剂的树脂需经 3.5 h 的反应后才能达到这一固化度（97%）。不同催化剂催化的树脂固化物的结构也略有不同，表 3.5-8 是不同催化剂催化的树脂固化物的 FTIR 谱图中 1 695 cm^{-1} 和 1 760 cm^{-1} 峰大小的变化情况。这些结构的不同将影响树脂固化物的物理力学性能及其热稳定性。

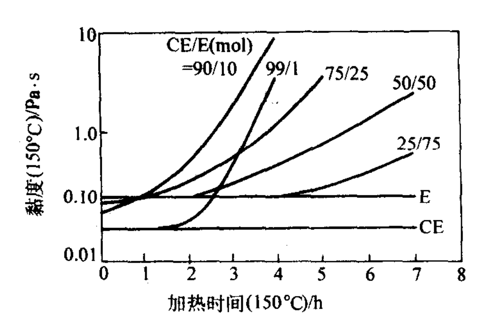


图 3.5-13　氰酸酯与环氧树脂不同配比混合物的黏度变化

表 3.5-7　不同催化剂含量的氰酸酯/环氧的反应活性

配方	凝胶时间（177℃）/min	金属催化剂	催化剂浓度 $/10^{-6}$
A	24.2	Cu Ac Ac	37
B	10.0	Cu Ac Ac	152
C	5.7	Cu Ac Ac	267
D	1.2	Cu Naph.	500
E	92	无	—

表 3.5-8　不同催化剂的树脂固化物结构变化

催化剂	质量分数/%	噁唑啉比例		反应转化率/%	
		1 695 cm^{-1}	1 760 cm^{-1}	氰酸酯	环氧
无	—	0.71	0.49	>99	>95
钛酸酯	0.5	0.85	0.54	>99	>95
乙酰丙酮铜	0.05	0.75	0.18	>99	>95
氧化甲基吡啶	1.0	0.55	0.53	>99	>95
辛酸铬	1.0	0.44	0.75	>99	>95
环烷酸钒	1.0	0.34	0.52	98	>95
新癸酸铋	1.0	0.29	0.39	97	>95
环烷酸铅	0.25	0.24	0.68	94	93

注：表 3.5-7 及表 3.5-8 中为 BADCy/DGEBA 官能团等摩尔比树脂。

（2）氰酸酯改性环氧树脂的物理力学性能

如前所述，氰酸酯改性环氧树脂有较好的耐湿热和抗冲击性能，这是由树脂固化物本身的分子结构所决定的。氰酸酯改性环氧树脂固化物的吸湿率远低于芳香胺固化环氧树脂，并能在较短的时间内达到吸湿平衡，因而在湿态条件下

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

热变形温度的降低也较其他树脂小。图3.5-15是几种树脂的吸湿性能比较。氰酸酯改性环氧树脂体系的吸湿率大大低于AG－80/DDS环氧树脂体系、耐湿热的5228环氧树脂体系和BMI－MDA体系。这是因为，环氧树脂体系（如AG－80/DDS、5228）在固化过程中生成大量亲水的羟基，并且在交联网络分子结构中还含有叔胺基及少量未完全反应的伯胺和仲胺等极性官能团，而氰酸酯固化环氧体系中固化过程中无羟基生成，也不含较多的极性官能团，因此树脂浇铸体的吸湿率低，其主要吸湿模式为水溶解在树脂基体中（平衡水）。

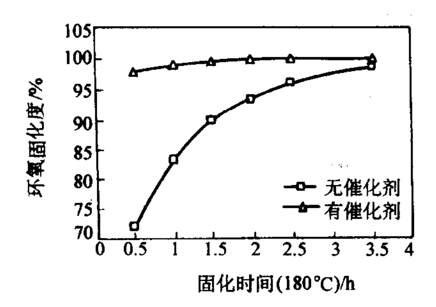


图3.5-14 催化剂对环氧官能团固化度的影响

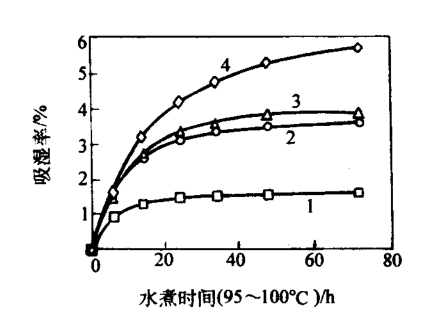


图3.5-15 几种树脂的吸湿率比较

1—氰酸酯/环氧；2—5228环氧；3—BMI－MDA；4—AG－80/DDS

图3.5-16是水煮时间对树脂热变形温度的影响。氰酸酯均聚物及MY720/DDS树脂体系的热变形温度在水煮500 h后仍有轻微的下降，而氰酸酯改性环氧树脂在水煮60 h后就达到了平衡，且其干湿态的热变形温度之差仅为10～20℃。

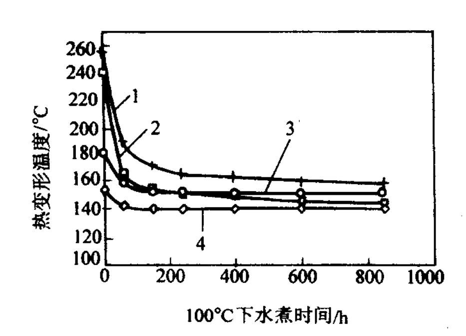


图3.5-16 几种树脂固化物热变形温度随水煮时间的变化

1—BADCy均聚物；2—My720/DDS环氧树脂；
3—BADCy/DGEBA 43%/57%；4—BADCy/DGEBA 35%/65%

表3.5-9是氰酸酯改性环氧树脂的物理力学性能。不同结构环氧树脂的力学性能各不相同，氰酸酯固化DGEBA具有较高的弯曲强度和断裂伸长率。

氰酸酯不仅能改善环氧树脂的力学性能，而且氰酸酯固化环氧树脂的电性能也得到了改善，其电性能优于胺固化环氧树脂和BMI－MDA树脂，如表3.5-10所示。

表3.5-9 环氧树脂结构对氰酸酯改性环氧固化物性能影响

环氧类型	环氧比例（质量比）/%	固化温度/℃	HDT/℃		弯曲力学性能		
			干态	湿态	强度/MPa	模量/GPa	伸长率/%
DGEBA	56.8	200	196	167	147.6	3.45	6.2
DGETBBA	71.6	200	192	172	124.9	3.59	3.6
MY720	47.4	235	237	188	73.1	3.04	2.1

表3.5-10 氰酸酯改性环氧及其他树脂的介电性能

性能	DGEBA/BADCy	MY720/BADCy	BADCy均聚物	BMI-MDA	TGMDA/DDS
D_k（1 MHz）	3.1	3.3	2.9	3.5	4.1
D_f（1 MHz）	0.013	0.017	0.005	0.015	0.033

注：D_k—介电常数；D_f—介电损耗因数。

3.2 氰酸酯改性双马来酰亚胺树脂

氰酸酯官能团和缺电子不饱和烯烃之间的反应是氰酸酯改性的一种重要方法。日本三菱公司的商品化树脂BT树脂系列是一大类氰酸酯和BMI树脂的反应产物。BT树脂的主要组分是双酚A型二氰酸酯和二苯甲烷双马来酰胺。图3.5-17是氰酸酯与BMI树脂的主要反应方程式。在氰酸酯改性BMI的基础上，加入环氧、不饱和聚酯、丙烯酸酯和热固性阻燃剂等，可以得到满足各种特殊用途的材料。BT树脂的固化物既提高了BMI树脂的抗冲击性、电性能和工艺性，也改善了氰酸酯树脂的耐水解性，BT树脂系列的固化物的耐热性介于BMI和氰酸酯树脂之间，图3.5-18是不同配比BMI/CE（氰酸酯）树脂的玻璃化转变温度。将氰酸酯、BMI及环氧混合物共固化，所生成树脂的工艺性和韧性更佳，但其使用温度进一步下降。图3.5-19即是BMI/CE/环氧树脂共固化树脂玻璃化转变温度随树脂组成变化的情况。

图3.5-17 BMI/CE共聚反应机理

英国Surrey大学化学系对烯丙基氰酸酯与双马来酰胺树脂的共聚反应进行了系统的研究。1－氰氧基－2－烯丙基苯与N－苯基马来酰亚胺（N－PNMI）的模型混合物在经140℃×4 h＋150℃×5 h的反应后，C－NMR分析表明，谱图中有很强的三嗪环碳原子的化学吸收位移174.51×10^{-6}，以及不相同的两个较弱的非对称羰基碳原子的化学位移178.85×10^{-6}和175.75×10^{-6}（烯丙基苯与N－苯基马来酰亚胺反应物的C－NMR也有相同的这两个化学位移），当然

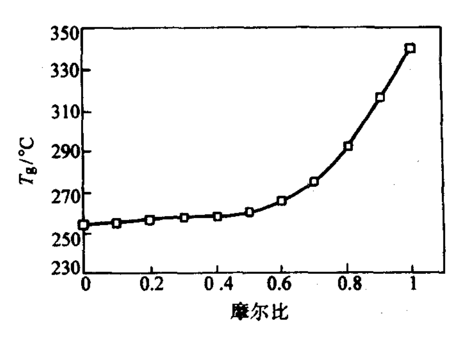


图 3.5-18 不同 BMI 摩尔比的 BMI/CE 树脂的玻璃化转变温度

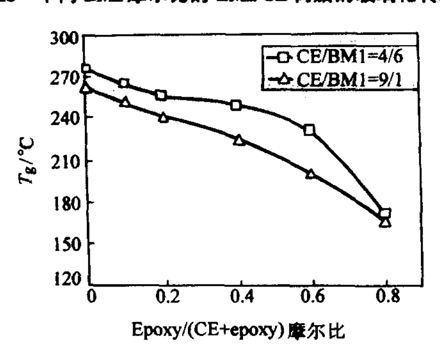


图 3.5-19 不同 BMI/CE/环氧树脂的玻璃化转变温度

在这组 C－NMR 谱中，还有未反应的很强的羰基碳原子的化学位移 170.21×10^{-6}（图 3.5-20）。这说明，在这一过程中的主要反应是氰酸酯官能团的三环化反应，然后烯丙基再和马来酰亚胺进一步反应，其反应机理如图 3.5-21 所示。动态机械热分析（DMTA）表明，烯丙基氰酸酯与 BMI 混合树脂经某一工艺固化后 T_g 为 350℃，而经同一工艺固化后二苯甲烷双马树脂的 T_g 仅为 210℃，这表明在此工艺条件下该双马树脂未完全固化，如图 3.5-22 所示。

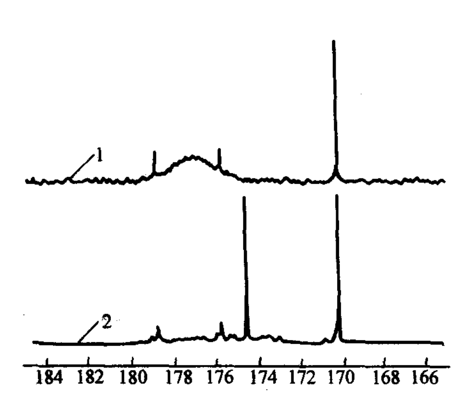


图 3.5-20 烯丙基氰酸酯与 N－PNMI 反应物的 C－NMR

1—烯丙基苯与 N－PNMI 反应；2—烯丙基氰酸酯与 N－PNMI 反应

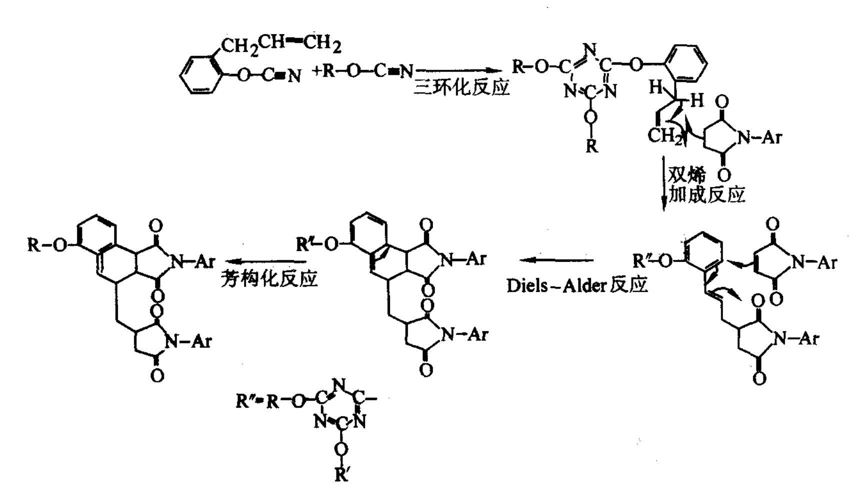


图 3.5-21 烯丙基氰酸酯与 BMI 共聚反应机理

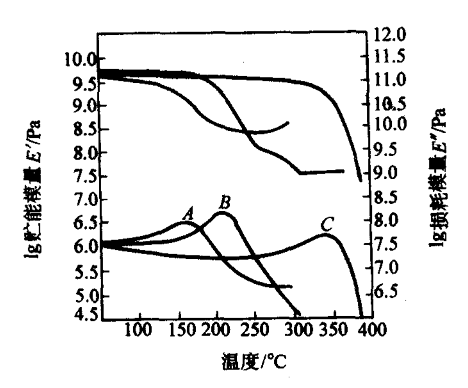


图 3.5-22 烯丙基氰酸酯/BMI 及 BMI、氰酸酯的 DMTA 曲线

A—氰酸酯均聚物；B—双马均聚物；

C—烯丙基氰酸酯/BMI 共聚物；E'—贮能模量；E''—损耗模量；

上面三根曲线是贮能模量曲线；下面三根为损耗模量曲线

4 氰酸酯树脂及其复合材料的性能与应用

4.1 氰酸酯树脂的结构与性能

固化氰酸酯树脂分子网络结构中同时含有大量的三嗪环及芳香环或刚性脂环（如 Xu－71787 树脂体系），并且三嗪环与芳香环之间是通过醚键连结起来的，因此固化氰酸酯树脂既有较好的耐热耐化学性，又具有较好的抗冲击和介电性。

由于各种氰酸酯单体的结构不同，使这些单体的物理状态及工艺特性也有很大的差异。表 3.5-11 是一些商品化的氰酸酯树脂单体的物理性能。由表可见，有些单体是晶体状，而且不同结构氰酸酯晶体的熔点也有差异。ArocyL-10 和 RTX-366 则以低粘度液体的形式存在，ArocyL-10 可以作为树脂传递模塑工艺用树脂。RTX-366 在存放过程中则由一种浅黄色液体结晶成 68℃熔点的晶体。XU-71787 是含有少量齐聚物的半固体状物质。为了改善结晶性氰酸酯单体的工艺

性，将氰酸酯单体部分均聚形成无定型的预聚物，其物理状态从粘性半固体状到脆性固体，表 3.5-12 是一些以预聚体形式供应的氰酸酯树脂。

表 3.5-11　商品化氰酸酯树脂单体的物理性能

X＝	C(CH₃)₂	CH₂	S	C(CF₃)₂	CH(CH₃)	a	b
R＝	H	CH₂	H	H	H	H	H
供应商 商品名	Rhone－Poulene Arocy					Dow	
产品名	B－10	M－10	T－10	F－10	L－10	RTX－366	XU 71787
状态	晶体	晶体	晶体	晶体	液体	浅黄液体	非晶体
熔点/℃	79	106	94	87	低黏度液体	68①	半固体
黏度/Pa·s	0.015(90℃)	0.02(110℃)	—	0.02(90℃)	0.14(25℃)	8(25℃)	0.7(25℃)
氰酸酯当量（EW）②	139	153	134	193	132	198	—
反应热/J·g⁻¹	732	594	—	418	761	508	—

① RTX－366 在贮存过程中会发生结晶。

② 指含 1 mol 氰酸酯官能团的树脂的重量。

注：

a.X= $-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{CH}}-C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{CH}}-$；b.X= [结构式]。

表 3.5-12　商品化氰酸酯预聚体的物理性能

X＝	C(CH₃)₂			CH₂			S	C(CF₃)₂
R＝	H			CH₃			H	H
供应商 商品名	Rhone－Poulene Arocy							
产品名	B－30	B－40s	B－50	M－30	M－40s	M－50	T－30	F－40S
黏度/Pa·s	0.45(82℃)	0.19(25℃)	3.6(149℃)	3.1(82℃)	0.09(25℃)	0.6(149℃)	16.7(82℃)	0.21(25℃)
三聚百分率/%	30	40	50	30	39	42	44	32
物理状态	半固体	丁酮溶液	固体	半固体	丁酮溶液	固体	半固体	丁酮溶液
氰酸酯当量（EW）	200	232	278	218	243	262	240	284

（1）氰酸酯的耐环境性

固化氰酸酯树脂的耐环境性是由氰酸酯单体骨架的化学结构、使用的催化剂和固化条件所决定的。本节主要讨论化学结构对耐热性的影响。表 3.5-13 是不同化学结构的氰酸酯玻璃化转变温度（DMA法测定）及其干湿态热变形温度。从玻璃化转变温度看，Arocy系列的氰酸酯的 T_g 在 250～290℃，具有 4 个侧甲基的Arocy M的 T_g 最低，非对称结构的Arocy L的 T_g 也较低。但从热变形温度(HDT)看，Arocy系列氰酸酯的HDT差异不像 T_g 那么大，而且Arocy M的湿态热变形温度最高，它的干湿态HDT差仅为8℃，说明Arocy M的耐湿热性能最好；而含氟 Arocy F 的湿态HDT仅为 160℃，干湿态之差为 78℃，其耐湿热性能最差。所列氰酸酯中，RTX－366 分子结构中交联点间的距离最长，其耐热性最差。Xu－71787的交联点间的距离也很长，但它的中间是刚性很强的脂环，因此它的耐热性和Arocy系列基本相当。酚醛氰酸酯REX－371的 T_g 在 270～400℃，控制酚醛树脂的氰酸酯化程度和半固化树脂的相对分子质量可以调节其耐热性。不同结构氰酸酯固化树脂的热稳定性也有一定的差异。表 3.5-14 是几种氰酸酯在空气中的热失重起始分解温度。除Arocy F起始分解温度为 431℃外，其他几种氰酸酯树脂的TGA热失重起始分解温度基本在 400～410℃。它们的热分解温度远高于环氧树脂，也高于双马来酰亚胺树脂。

表 3.5-13　氰酸酯树脂的玻璃化温度及热变形温度

性能	Arocy B	Arocy M	Arocy T	Arocy F	Arocy L	RTX－366	Xu－71787	REX－371①	AG80/DDA
T_g（DMA）/℃	289	252	273	270	258	192	244	270～400	246
HDT/℃									
干态	254	242	243	238	249				232
湿态②	197	234	195	160	183				167

① REX－371 为酚醛氰酸酯。

② 在 95℃、＞95%RH 的环境中处理 64 h。

表 3.5-14　氰酸酯树脂热失重起始分解温度

Arocy B	Arocy M	Arocy T	Arocy F	Arocy L	Xu-71787	AG80/DDS	BMI-MDA
411	403	400	431	408	405	306	369

图 3.5-23 是几种商品化氰酸酯固化树脂的吸湿曲线。在Arocy系列氰酸酯树脂中，Arocy M由于邻位甲基化，使其耐湿热、耐水解性能远好于Arocy B、Arocy T等，其吸湿曲线基本与 Xu－71787 一致，平衡吸湿率低于 Arocy B、T。Arocy M在 150℃蒸汽中处理100 h也无水解反应出现，而Arocy B在 150℃蒸汽中很快就发生了水解反应，如图 3.5-24 所示。

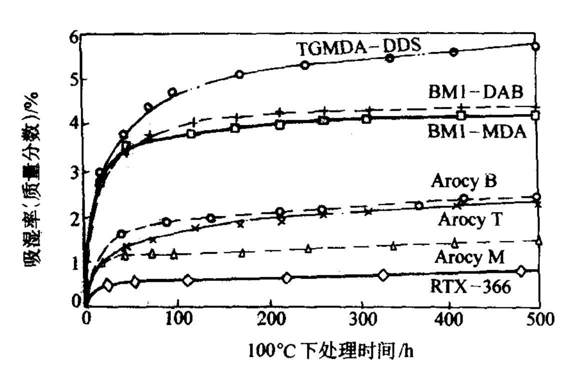


图 3.5-23　几种热固性树脂的吸湿曲线

表 3.5-15 列出了各种氰酸酯的燃烧性能和耐化学性能。苯环间由硫醚连接的 Arocy T 和含氟原子的Arocy F的阻燃性很好，特别是 Arocy F基本不燃烧，REX－371 极限氧指数（LOI）也高达 45%，说明它也是一种不燃树脂。其他几种氰酸酯的燃烧性能各不相同，尤其是Xu－71787的阻燃性很差。

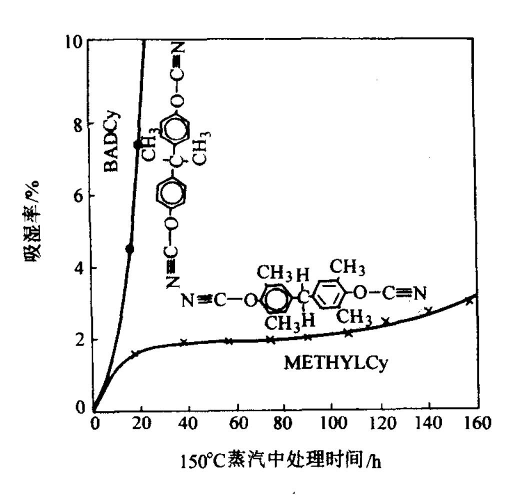


图 3.5-24 邻位甲基化对耐蒸汽性的影响

Arocy T的耐化学性能明显优于其他几种氰酸酯。而且 REX－371 保持了酚醛树脂优异的耐烧蚀性能，其在 800℃有氧环境下的残碳率高达 58%。

表 3.5-15 几种氰酸酯均聚物的燃烧及耐化学性

性能	Arocy B	Arocy M	Arocy T	Arocy F	Arocy L	Xu -71787	REX -371
燃烧性能①							
第一次点燃	33	20	1	0	1	>50	LOI:
第二次点燃	23	14	3	0	>50	—	45%
残碳率/%	41	48	46	52	43	32	58②
耐化学性（$MeCl_2$，3 h，室温）	5.8	4.9	0.8	—	—	—	—

① UL－94 测试标准。
② 800℃有氧环境。

（2）氰酸酯的电性能

氰酸酯树脂在固化过程中环化反应生成的三嗪环网络结构使整个分子形成一个共振体系，这种结构使氰酸酯在电磁场作用下，表现出极低的 D_f 和极稳定的介电常数。当频率发生变化时，这种分子结构对极化松弛等不敏感，因而氰酸酯又具有使用频带宽（8～100 GHz）的特点，图 3.5-25 是各种热固性树脂的介电常数与测试频率的关系。同时，氰酸酯在很宽的温度范围内［－160℃至其（T_g－50℃）］，其介电性能变化很小，例如 Arocy B 树脂浇铸体在常温下的 D_f＝0.005，介电常数 D_k＝2.74，而在 232℃高温下介电常数基本保持不变，而 D_f 也只是 0.009。

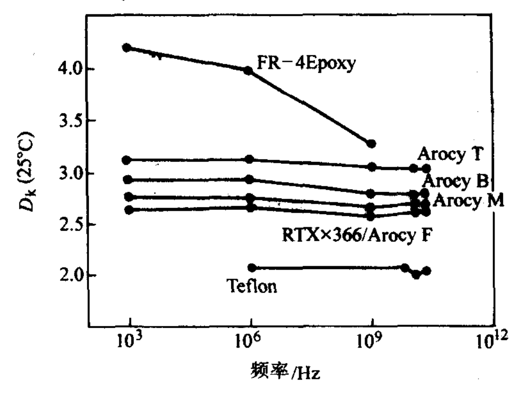


图 3.5-25 各种树脂基体的介电常数与测试频率的关系

不同结构的氰酸酯固化树脂的介电性能也有较大的差异，RTX－366 和 Arocy F 的介电常数最低，而 Arocy M 和 Xu－71787 又具有最小的 D_f，见表 3.5-16。同时，树脂浇铸体的吸湿程度也会影响其介电性能，如图 3.5-26。

表 3.5-16 各种树脂的介电性能

介电性能	Arocy B	Arocy M	Arocy T	Arocy F	Arocy L	Xu-71787	RTX-366	AG80/DDS	BMI-MDA
D_k	2.9	2.75	3.11	2.66	2.98	2.8	2.64	4.1	3.5
$D_f/10^{-3}$	5	2	3	3	—	2	—	—	—

注：D_k—介电常数；D_f—介质损耗因数。

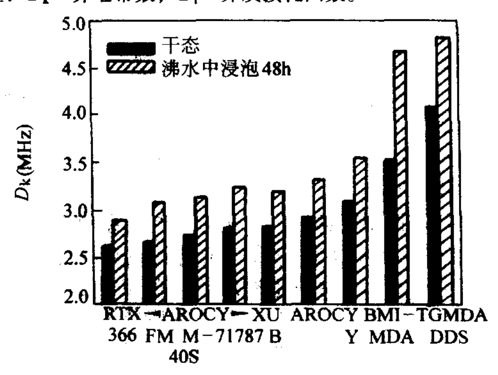


图 3.5-26 各种热固性树脂的干、湿态下的介电常数比较

（3）氰酸酯的力学性能

氰酸酯树脂也有较好的力学性能，特别是大量的连接苯环和三嗪环之间醚键的存在，使氰酸酯树脂具有很好的抗冲击性能。因为从理论上讲 C—O—C 醚键是一个可以自由旋转的 σ 键，它的键长较长，使 C—O—C 更易于自由旋转。表 3.5-17 是各种热固性树脂的力学性能。从表 3.5-17 的实验数据可以看出，不论从氰酸酯树脂的弯曲应变、冲击强度、拉伸应变和 G_{IC}等方面看，它们都表现出极为优异的韧性。Arocy 系列氰酸酯树脂的弯曲应变、冲击强度和 G_{IC}是 AG80/DDS 和 BMI-MDA 树脂的 2～3 倍。Xu-71787 树脂的抗冲击能力比 Arocy 低得多，这可能是 Xu-71787 含半梯形刚性脂环的原因。Arocy 系列树脂因为结构的不同，它们的力学性能也有一定的差异，尤其突出的是 Arocy L 的弯曲应变、拉伸断裂伸长率、冲击强度和 G_{IC}都高于其他 Arocy 树脂。图 3.5-27 是 Arocy B、T、M 及 AG80/DDS（5208）和 BMI-MDA 树脂在湿热条件下的弯曲模量，Arocy M 树脂表现为比 BMI-MDA 更好的耐湿热性能。

表 3.5-17 各种热固性树脂的力学性能

性能	Arocy B	Arocy M	Arocy T	Arocy F	Arocy L	Xu -71787	RTX -366	AG80 /DDS	BMI -MDA
弯曲强度/MPa	173.6	160.5	133.7	122.6	161.9	125.4	121	95.6	75.1
弯曲模量/GPa	3.1	2.89	2.96	3.31	2.89	3.38	2.82	3.79	3.45
弯曲应变/%	7.7	6.6	5.4	4.6	8.0	4.1	5.1	2.5	2.2
Izod 冲击强度/$J\cdot m^{-1}$	37.3	43.7	43.7	37.3	48	—	—	21.3	16
$G_{IC}/J\cdot m^{-2}$	138.9	173.6	156.3	38.91	191.0	60.8	—	69.4	69.4
拉伸强度/MPa	88.2	73	78.5	74.4	86.8	—	—	—	—
拉伸模量/GPa	3.17	2.96	2.76	3.1	2.89	—	—	—	—
断裂伸长率/%	3.2	2.5	3.6	2.8	3.8	—	—	—	—

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

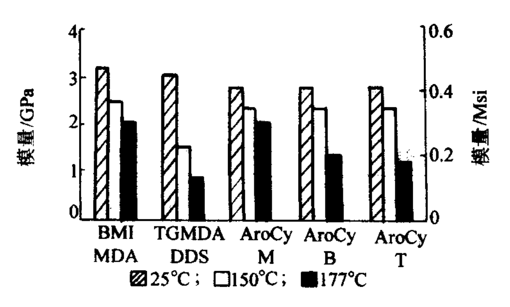


图 3.5-27 Arocy 树脂与 BMI、5208 树脂湿态模量比较（样品在沸水中浸泡 48 h）

(4) 改性氰酸酯的性能

虽然氰酸酯树脂有较好的抗冲击性能，但其韧性仍不能满足高性能航空结构材料的要求。针对氰酸酯的增韧改性的方法主要有：

① 与单官能度氰酸酯共聚，以降低网络的交联密度。

② 与橡胶弹性体共混改性。

③ 与热塑性塑料共混共固化形成半互穿网络（SIPN）。

常规的橡胶增韧方法与橡胶增韧其他热固性树脂相似，在此就不再阐述。一种新型橡胶增韧的氰酸酯树脂体系是核-壳橡胶粒子增韧的 Xu-71787.02L 树脂体系，核-壳橡胶粒子增韧不会影响氰酸酯树脂的耐热性，而且它对树脂体系的流变性能影响也较小。少量的核-壳橡胶即可产生显著的增韧效果。表 3.5-18 列出了核-壳橡胶增韧的 Xu-71787.02L 树脂的性能。

表 3.5-18 核-壳橡胶/Xu-71787 共混性能体系的性能

指标	性能			
橡胶含量/%	0	2.5	5.0	10.0
玻璃化转变温度/℃	250	253	254	254
吸湿率/%	0.7	0.76	0.95	0.93
弯曲强度/MPa	121	117	112	101
弯曲模量/GPa	3.3	3.1	2.7	2.4
弯曲应变/%	4.0	5.0	6.2	7.5
k_{IC}/MPa·m$^{1/2}$	0.522	0.837	1.107	1.118
G_{IC}/kJ·m^{-2}	0.07	0.20	0.32	0.63

注：1. 固化工艺：175℃×1 h+225℃×2 h+250℃×1 h。
2. 湿态条件：水煮 48 h。

像改性其他热固性树脂的抗冲击性能一样，也可用玻璃化转变温度范围在 170～300℃的无定形态或半结晶热塑性树脂改性氰酸酯，如 PEI、PS、PES、PEK-C 和 PI 等。这些热塑性树脂能溶于氰酸酯单体中，但在固化过程中可能又发生相分离。研究表明当热塑性树脂的含量大于 15%后，相分离的热塑性树脂本身也是连续相，使固化树脂呈半互穿网络状态，图 3.5-28 是各种不同含量热塑性树脂改性氰酸酯的 G_{IC}，表 3.5-19 是 Arocy B/热塑性树脂（1:1）体系的性能，由此可见，高玻璃化转变温度热塑性树脂的加入能大大地提高氰酸酯树脂的韧性。若用活性端基（如羟基、氨基）封端的热塑性树脂改性氰酸酯，能进一步改善热塑性树脂和固化氰酸酯的界面，提高树脂的耐溶剂性等，如带活性羟基端基的 PES 改性的 Arocy L-10 树脂的耐二氯甲烷的能力远远优于氯基封端的 PES，而且其弯曲应变也从 6.9%提高到了 10.1%。

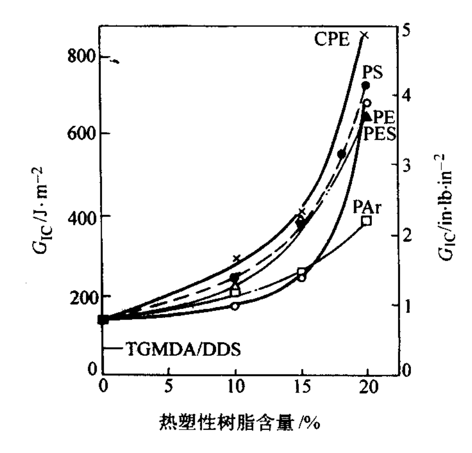


图 3.5-28 热塑性树脂含量对 Arocy B 树脂浇铸体韧性的影响

(5) 固化氰酸酯树脂的热稳定性

固化氰酸酯虽然有许多优异的物理性能和耐热性能。但是，每一种材料在其使用环境下都有着不同的使用寿命。材料在使用中通常暴露在空气、水、热以及各种化学环境中，因此了解材料与这些环境所发生的作用对提高材料的性能和扩大材料的使用能力是非常重要的。通常，固化氰酸酯树脂的起始热分解温度在 400℃以上，玻璃化转变温度也在 250℃以上，但是它们在湿热条件和固化氰酸酯的催化剂作用下会慢慢地发生水解反应。

表 3.5-19 Arocy B/热塑性树脂（1:1）体系的力学性能

材料	应变/%	拉伸强度/MPa	拉伸模量/GPa	玻璃化转变温度/℃
Arocy B/PC	17.3	84.8	2.06	195
Arocy B/PSF	12.7	72.4	2.05	185
Arocy B/PES	9.6	71.7	2.34	—

应用气相色谱和质谱对氰酸酯的模型化合物三苯氧基嗪的热分解产物分析发现，其主要分解产物为二氧化碳和酚。但是，当分解温度高于 400℃时，有苯、氰尿酸、苯基氰、水、氢以及少量苯胺和 HCN 等分解产物出现。在高温和湿态条件下，形成 CO_2 和酚的速度迅速增加。降解过程中，固化氰酸酯在水的作用下，醚键水解生成酚，酚则催化进一步的湿热分解形成二氧化碳和胺。基于分解产物的性质，人们提出了两种降解模型，即均裂和异裂分解。

在氰酸酯模型化合物中加入一定量的酚，则不论是在 400℃的热或者湿热条件下的 CO_2 生成速度都加快，这说明水解产生的酚参与氰酸酯的进一步分解反应，在湿热分解研究中，酚的形成速度随分解温度上升，但这一速度在 450℃左右达到最大值，这也进一步说明酚在氰酸酯热降解过程中的作用。前面讲到，在高固化温度下（250℃），固化树脂的热变形温度随催化剂中酚的含量增加到 2%时达到最大值，然后热变形温度又随酚的含量增加而降低，这可能也有酚参与氰酸酯早期降解反应的原因。另外，在氰酸酯湿热降解中，未固化的—OCN 官能团可能是固化氰酸酯早期降解的根源。综合上述研究结果，氰酸酯的湿热分解机理可能如下：

1) 残余氰酸酯基团湿热分解

$$ArOCN+H_2O\xrightarrow{\triangle}ArO-\overset{NH}{\overset{\|}{C}}-OH\xrightarrow{重排}ArO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2\longrightarrow ArNH_2+CO_2\uparrow$$

2) 固化氰酸酯湿热分解

$$\xrightarrow[\Delta]{H_2O}$$

$$\xrightarrow{H_2O}$$

$$ArOH+CO_2\uparrow+CO\uparrow+ArCN+H_2O+H_2+ArNH_2+HCN$$

4.2　氰酸酯树脂基复合材料的性能与应用

（1）氰酸酯树脂基复合材料的性能

氰酸酯树脂基复合材料具有优异的耐热性、耐湿热、高抗冲击和介电性能等。石英纤维、无碱玻璃纤维和 Kevlar 等纤维增强的氰酸酯树脂基复合材料仍保持氰酸酯树脂的良好介电性能。和树脂基体一样，它的温度范围和频率带都很宽，图 3.5-29 和图 3.5-30 分别是双酚 A 型氰酸酯/石英纤维复合材料的介电常数和介电损耗角正切随频率（波段）的变化情况，在图中的三种复合材料中环氧和 BMI 复合材料的介电性能均发生了明显的变化，而氰酸酯基复合材料的介电性能基本保持不变，而且它的 c 和 D_f 都是最小。图 3.5-31 是在 100%RH 及 30℃条件下，经 8 h 处理后的氰酸酯基石英纤维复合材料与 BMI 复合材料的 D_f 比较。从图中可见，氰酸酯树脂基复合材料的 D_f 只有微小的变化，而 BMI 复合材料的 D_f 增加了 60%。

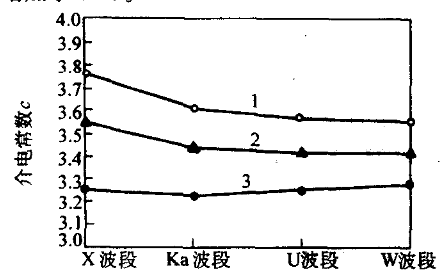


图 3.5-29　不同石英纤维增强复合材料的介电常数随频率的变化
1—环氧树脂；2—双马树脂；3—氰酸酯树脂

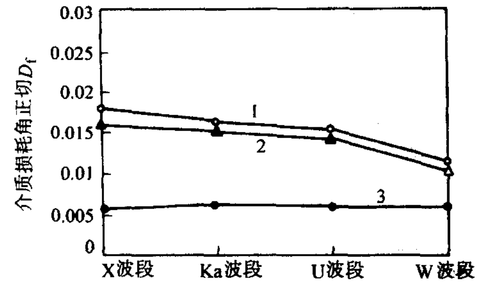


图 3.5-30　不同石英纤维增强复合材料介电损耗角正切 D_f 随频率的变化
1—环氧树脂；2—双马树脂；3—氰酸酯树脂

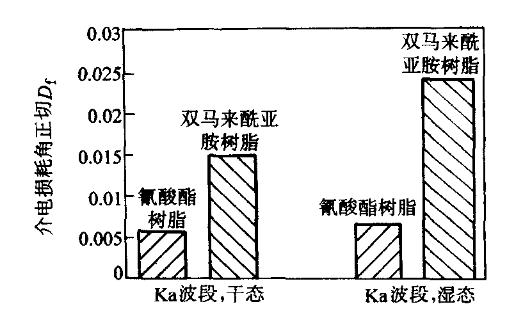


图 3.5-31　吸湿对氰酸酯、BMI 复合材料介电损耗角正切 D_f 的影响

复合材料中的树脂含量也将影响到复合材料的介电性能，图 3.5-32 是几种氰酸酯、BMI－MDA、FR4 环氧 E 玻璃纤维复合材料的介电常数随树脂体积含量的变化规律，由图可见各种复合材料的 D_k 均随树脂体积含量的增加呈直线下降规律。表 3.5-20 是几种复合材料的电性能，由表可知，复合材料的介质损耗角正切 D_f 与树脂含量基本无关。

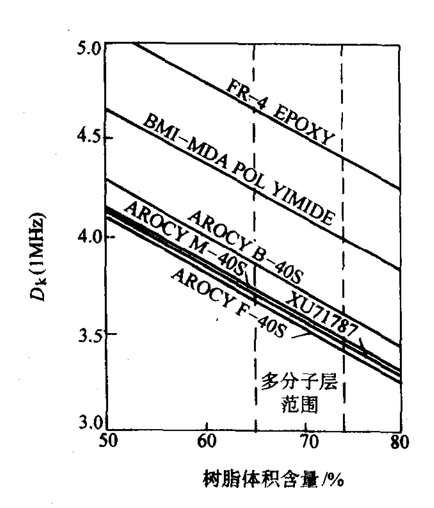


图 3.5-32　氰酸酯/E 玻璃纤维复合材料介电常数与树脂体积含量的关系

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

表 3.5-20 氰酸酯/E 玻璃纤维复合材料的介电性能

树脂		ArocyF-40S	ArocyM-40S	ArocyB-40S	Xu-71787	BMI-MDA	FR-4
D_k (1 MHz)	70%①	3.5	3.6	3.7	3.6	4.1	4.9
	55%	3.9	4.0	4.1	4.0	4.5	4.9
$D_f/10^{-3}$		2	2	3	3	9	20

① 树脂体积含量。

氰酸酯树脂基复合材料表现出了优良的抗冲击损伤能力和耐湿热性能。表 3.5-21 是 BMI、氰酸酯和环氧树脂基复合材料性能比较。表中可见氰酸酯树脂基复合材料的 CAI 值高达 236～276MPa。氰酸酯树脂基复合材料的耐湿热性能优于环氧树脂和 BMI 树脂。

表 3.5-21 BMI、氰酸酯和环氧树脂及其复合材料性能比较

项　　目	BMI	氰酸酯	环氧树脂
固化温度/℃	180～200	177	177
后处理温度/℃	240	204	—
固化时间/h	16～24	3～4	3～4
纯树脂饱和吸湿率/%	2.93	1.56	4.13
玻璃化转变温度(干态)/℃	300	250～290	≤250
玻璃化转变温度（湿态）/℃	200	214	—
降低率/%	33	9	—
剪切强度干湿态差别			
20℃	吸湿＜0.6%	吸湿＜0.6%	无影响
100℃	严重下降	有影响	线性下降
冲击后压缩强度/MPa	214①	236～276	—
工作温度/℃	＜250	＜177	＜177

① BMI 复合材料的冲击 4.45 kJ/m，氰酸酯复合材料的冲击 6.67 kJ/m。

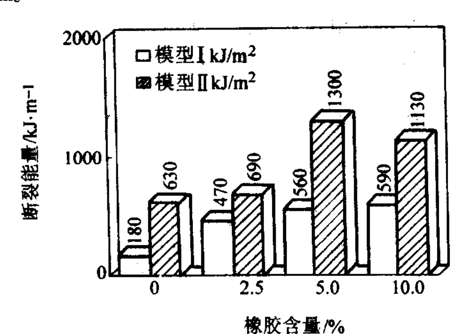


图 3.5-33 Xu-71787/AS4 复合材料的韧性

图 3.5-33 是核-壳橡胶增韧的 Xu-71787.02L/AS4 复合材料的韧性，核-壳橡胶粒子能显著提高复合材料的韧性，并且不降低其耐热性，橡胶粒子的含量在 5% 为佳。图 3.5-34 是几种氰酸酯树脂基复合材料的短梁剪切强度（SBSS）随温度的变化情况。

表 3.5-22 是 Hexcel 公司的几种氰酸酯复合材料的性能。表 3.5-23 和表 3.5-24 是 X54-2/IM7 复合材料的基本力学性能和湿热性能。表 3.5-25 是 ArocyB/石英复合材料的力学性能。

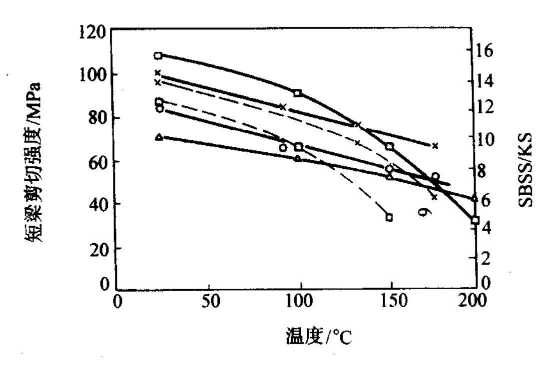


图 3.5-34 氰酸酯复合材料的短梁剪切强度（SBSS）随温度的变化

表 3.5-22 Hexcel 公司的氰酸酯复合材料的性能

指标	复合材料	561-66/IM7	HX1553/IM7	HX1562/IM7
拉伸强度/MPa		2 618	2 753	2 606
弯曲强度/MPa	室温	1 529	1 662	1 571
	135℃	—	1 076	1 035
	149℃	1 118	866	923
	204℃	961	—	—
	室温（湿态）①	1 369①	1 544	1 521
	135℃（湿态）	—	631	779
	177℃（湿态）	847②	—	—
剪切强度/MPa	室温	98.7	106.4	106.4
	135℃	—	63.4	66.8
	149℃	72.8	61.4	67.9
	204℃	55	—	—
	室温（湿态）①	88.9②	99.5	94.3
	135℃（湿态）	—	54.6	54.9
	177℃（湿态）	45.6②	—	—
压缩强度/MPa	室温	1 806	1 660	1 800
	135℃	—	1 268	1 241
	149℃	—	1 021	1 003
	室温（湿态）①	—	1 674	1 638
	135℃（湿态）	—	935	866

① 湿态条件：71℃、95%RH 14 天；② 湿态条件：水煮 96 h。
注：复合材料纤维体积含量：60%。

表 3.5-23 X54－2/IM7 氰酸酯复合材料的性能

指标 \ 温度/℃	室温	121	149	177
纵向拉伸强度/MPa	2 811			
纵向拉伸模量/GPa	161			
纵向压缩强度/MPa	1 571	1 288	1 337	
短梁剪切强度/MPa	98.5	73	66	49.6
层间剪切强度/MPa	116.4			
层间切变模量/GPa	4.68			
纵横弯曲强度/MPa	1 694	1 282	1 123	1 061
纵横弯曲模量/GPa	140	137	124	128
开孔拉伸强度①/MPa	428			
开孔压缩强度②/MPa	291			
开孔压缩强度③/MPa	397			
冲击后压缩强度/MPa	258.5			

① 铺层方式：[＋45/0/－45/90]s。
② 铺层方式：[＋45/0/－45/90]2s。
③ 铺层方式：[±45/0/0/90/0/0/±45]s。

表 3.5-24　X54-2/IM7 湿热性能

指标 \ 温度/℃	121	149	163	177
纵向压缩强度①/MPa	1 330	1 288		
短梁剪切强度①/MPa	60.6	51		42
层间剪切强度②/MPa	77	66	55.8	
层间切变模量/GPa	3.51	2.55	2.41	
纵向弯曲强度①/MPa	1 116	930		686
纵向弯曲模量①/GPa	128.8	126		122.6
开孔压缩强度③/MPa④	241.8	230		
开孔压缩强度③/MPa④	323.8	321		

①71℃浸泡7天；②65.5℃、85%RH下达到平衡；③71℃浸泡14天；④铺层方式同表3.5-23中的注释②和③。

表 3.5-25　Arocy B/石英纤维复合材料力学性能

拉伸强度/MPa	拉伸弹性模量/GPa	压缩强度/MPa	压缩模量/MPa	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa	剪切强度/MPa
696	26.2	524	23.4	793	26.9	81

氰酸酯改性环氧树脂基体具有良好的耐湿热性能和断裂韧性，因此其复合材料也具有良好的力学性能，表3.5-26是5284/T300的湿热力学性能。数据表明，5284/T300氰酸酯具有良好的耐湿热性能，其湿热下的长期使用温度可达150℃。

表 3.5-26　5284/T300 复合材料湿热力学性能

测试条件②		室温（干态）	130℃（干态）	130℃（湿态）	150℃（干态）	150℃（湿态）
弯曲	强度/MPa	1 680	1 390	1 200	1 310	1 082
	保持率/%	100	82.74	71.4	77.8	64.4
层剪	强度/MPa	104	69.6	61.4	61.4	51.5
	保持率/%	100	66.92	59.04	59.04	49.5
压缩①	强度/MPa	659.5	556.4	497.6	—	—
	保持率/%	100	84.4	75.4	—	—

① 铺层方式：[+45/0/-45/90]4s；② 湿热条件均为：水煮48 h。

(2) 氰酸酯树脂基复合材料的应用

氰酸酯树脂基复合材料具有优良的性能，广泛应用于高速数字和高频印制电路板、高性能透波材料和航空结构材料。氰酸酯复合材料同时具有良好的电性能和力学性能，它用于高性能飞机雷达天线罩和机敏结构蒙皮。同时，由于其宽频带特征，并具有低而稳定的介电常数和介电损耗角正切，因而也是制造隐身飞行器的材料之一。氰酸酯在现代电子通信领域内也有极广的用途。表3.5-27是部分商品化的氰酸酯树脂体系的基本性能及应用情况。

表 3.5-27　氰酸酯树脂体系的基本性能及其应用

供应商及树脂体系	未增韧（U）增韧剂	（固化温度/工作温度）/℃（干）	T_g /℃	吸湿率 /%	D_f	介电常数	应用情况
Rhone - Poulenc（树脂）							
B - 10	U	177/177	290	2.5	0.003	2.9	高速电路板，航空结构件，雷达罩/天线
M - 10	（TP 或	177/177	270	1.3	0.003	2.75	
F - 10	者环氧	177/177	290	1.3	0.003	2.66	
L - 10（液体）	树脂）	177/177	260	2.4		2.98	
RTX - 366（液体）		121/121	192	0.6		2.6～2.8	
Dow - Plastics（树脂）							
XU 71787.02	U	177/177	252	1.2	0.002	2.8	雷达罩/天线，航天结构件
XU 71787.07	橡胶	177/177	265	1.2	0.002	2.9	
XU 71787.09L	TP	177/177	220～250	0.6	0.002	3.1	
ICI Fiberite（预浸料）							
954 - 1	TP	177/177	266	0.4			雷达罩/天线，航空航天结构
954 - 2	TP	177/177	240	0.5			
954 - 3	TP	177/177	258	0.4			
BASF（预浸料）							
5445C		177/177	216				承力结构件，雷达罩/天线
5575 - 2	TP	177/177	232	1.0	0.005	3.25	
X6555 Syntactic core		177/177	250		0.005	1.8	雷达罩/天线，航天结构件
X6555 - 1 Syntactic Core		177/177	250		0.005	1.6	
Amoco（预浸料）							
ERL - 1939 - 3	TP	177/177	240	1.6	0.004	3.04	
ERL - 1999	U	177/177	201	0.99			
Hexcel（预浸料）							
HX 1566	U	177/177	240	0.5	0.005	2.74	军机，天线航天结构，低温
HX 1553	TP	177/177	180	0.8			
HX 1584 - 3	U	177/177	210	0.3	0.004	2.74	

续表 3.5-27

供应商及树脂体系	未增韧（U）增韧剂	（固化温度/工作温度）/℃（干）	T_g /℃	吸湿率 /%	D_f	介电常数	应用情况
YLA Lnc.（预浸料） RS－3 RS－12 121℃固化）	U	177/177	254	1.45	0.005	2.6	卫星结构，雷达罩
Bryte Techn.（预浸料）							
BTCY－1	U	177/177	270	1.0	0.003	2.7～2.8	高温雷达罩/天线
BTCY－2	U	177/177	190	0.6	0.004	2.6	超低损耗雷达罩，空间应用
BTCY－3	U	121/163	166	0.6	0.004	2.7	
EX1515（增韧）		121/135					
EX1505	U	177/260	330		0.007	2.8	

编写：包建文（北京航空材料研究院）

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

第 6 章　热固性聚酰亚胺树脂基体

以热固性聚酰亚胺树脂作为基体的热稳定树脂基复合材料，可在高温环境中作为承力构件使用，满足航天、航空以及电子工业等领域的需求。近 30 年来，这类高温树脂基复合材料已经得到了很大的发展。从热氧化稳定性、成形工艺以及综合力学性能均得到了很大的提高。

热固性聚酰亚胺依据其活性封端基可分为三种主要类型：PMR聚酰亚胺（主要指Nadic酸酐封端的一类聚酰亚胺）、乙炔封端聚酰亚胺以及双马来酰亚胺（BMI）。BMI 已有专门介绍，本章主要介绍PMR聚酰亚胺和乙炔封端聚酰亚胺。

1　PMR 聚酰亚胺

1972 年，Nasa路易斯研究中心发展了PMR技术（in suit polymerization of monomeric reactants），并用于制造热固性耐高温聚酰亚胺复合材料。

PMR 技术的特点：

1）使用低相对分子质量、低黏度单体；

2）使用低沸点溶剂；

3）由于亚胺化反应在固化交联之前完成，最后固化阶段没有或很少有挥发分产生。

PMR 技术制备复合材料通常包括将封端基/芳香二胺/芳香二酸酐衍生物按一定摩尔比溶于低沸点溶剂获得 PMR 聚酰亚胺溶液，然后湿法制备预浸料，加热使其发生亚胺化反应，形成 MPR 聚酰亚胺预聚体，最后加热加压交联固化获得复合材料（图 3.6-1）。碳纤维增强 PMR 聚酰亚胺复合材料已在航空航天领域得到广泛的应用。

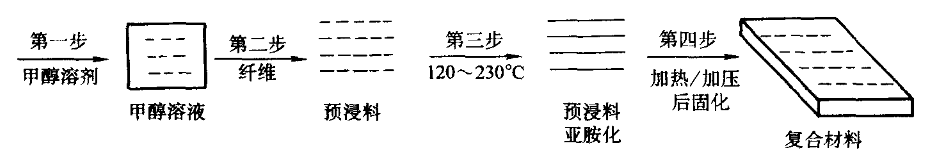


图 3.6-1　PMR 聚酰亚胺复合材料制备过程示意图

1.1　PMR 聚酰亚胺合成

PMR聚酰亚胺常用单体为芳香二胺，芳香二酐和Nadic酸酐。图 3.6-2 为 PMR 聚酰亚胺预聚体合成反应过程。三种单体的不同摩尔比影响中间体酰胺酸和聚酰亚胺预聚体的相对分子质量。由于Nadic酸酐封端酰胺酸的亚胺化温度远低于它的交联固化温度，因此可在固化前使亚胺化反应充分完全，以使在最后固化阶段没有挥发分产生，从而可制备低空隙含量的复合材料。

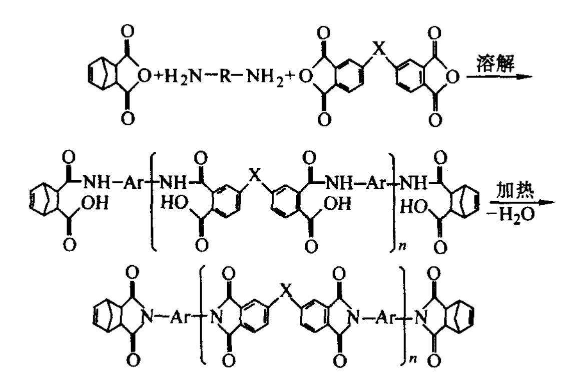


图 3.6-2　PMR 聚酰亚胺预聚体合成反应过程

（1）PMR－15 聚酰亚胺合成

PMR－15是最常用的PMR聚酰亚胺，采用Nadic酸单甲酯（NE），4，4′－二甲基二苯胺（MDA）和 3，3′，4，4′－二苯甲酮四羧酸二甲酯（BTDE）作为反应单体。当反应单体摩尔比为：NE:MDA:BTDE＝2.000:3.078:2.087 时，所得到的预聚体相对分子质量为1500。改变单体摩尔比可获得不同预聚体相对分子质量的 PMR 聚酰亚胺，如图 3.6-3 所示。

一般应用中，BTDE 溶液通过将 BTDA 加入到甲醇中加热回流几小时获得。然后将另外单体加入到 BTDE 溶液中即可获得PMR聚酰亚胺树脂溶液。如果 BTDA/甲醇溶液加热回流时间过长或BTDE溶液贮藏的时间过长，都会形成三甲酯或四甲酯，这将影响固化过程中的链扩展并使预聚体相对分子质量降低。

NE　MDA　BTDE　120～230°C　$-H_2O$　$-CH_3OH$

PMR－15 预聚体　n=2.087　275～325°C　加压　PMR－15固化交联产物

图 3.6-3　PMR－15 固化聚酰亚胺树脂合成

最早认为二胺和芳香二酯－二酸之间的反应是酯基通过直接取代胺基形成酰胺酸，最后形成酰亚胺键（图 3.6-4）。高酯（三酯、四酯）对亚胺化的明显抑制作用导致反应机理的改变，如图 3.6-5 所示。苯二酸甲酯和苯胺在 80℃下模拟反应中很快放出甲醇，这表明二者之间发生快速直接取代反应，但在相同条件下异构苯二酸甲酯和苯胺之间却没有甲醇生成，因此直接取代反应机理不适用于 BDTE 和 MDA 之间的快速反应。另外，通过加热 BTDE 可以观察到酸酐的存在。因此在相对低的温度下，酯－酸到酸酐的可逆反应导致很快形成对应的酰胺酸，在进一步亚胺化反应中形成对应的酰亚胺预聚体。

PMR-15 聚酰亚胺树脂在不同温度下固化反应研究表明，亚胺化反应分两步进行，第一步反应很快，较慢的第二步反

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

图 3.6-4 二酯－二酸形成聚酰亚胺反应机理（1）

图 3.6-5 二酯－二酸形成聚酰亚胺反应机理（2）

应为一级反应，其反应活化能为100 kJ/mol。亚胺化反应速率可用下式表示：

$$k = 1.4 \times 10^7 \exp\left[\left(-100\ \text{kJ/mol}\right)/RT\right]\ \text{s}^{-1}$$

PMR-15聚酰亚胺的反应机理极其复杂，它可能有几种固化反应过程。当温度高于175℃时，亚胺的形成占优势；但在较低温度下，酰亚胺和亚胺的形成相当；在175～190℃温度范围内有明显的酸酐形成。利用DSC在275℃以上对PMR-15聚酰亚胺树脂进行等温动力学研究表明，PMR－15的固化反应可用一级反应表示：

$$k = 4.24 \times 10^3\ \exp\left[\left(-84\ \text{kJ/mol}\right)/RT\right]\ \text{s}^{-1}$$

这表明PMR聚酰亚胺固化反应的控制步骤是降冰片烯端基的一级可逆Diels-Alder反应。由于在不同固化温度下成分的变化，PMR-15聚酰亚胺在不同条件下固化其性能也会发生变化。因此，为了获得优异性能，必须小心地控制固化工艺参数。

（2）耐高温(370℃）PMR聚酰亚胺的合成

PMR-15聚酰亚胺树脂具有良好的工艺性和综合力学性能，作为复合材料树脂基体已得到广泛应用。它的主要缺点是交联固化温度高，长期使用温度低于316℃，不能满足在更高温度下长期使用的需求。为了进一步提高PMR聚酰亚胺的热氧化稳定性，或采用耐热性更高的4，4'－六氟代异丙撑二邻苯基二甲酯（6FDE）作为单体替代PMR-15中的BTDE；或以对苯二胺（p-PDA）和3，4'－二胺基苯醚（3,4-ODA）替代MDA和以p-胺基苯（p-AS）代替NE，发展了耐高温等级更高的第二代PMR聚酰亚胺树脂并使其商品化。第二代PMR聚酰亚胺主要包括PMR-Ⅱ，V-CAP。AFR-700以及LaRC-RP-46等。图3.6-6～图3.6-9表示这些树脂的合成反应原理。由于使用了价格昂贵的含氟单体，PMR-Ⅱ、AFR-700和V-CAP等的价格远高于PMR-15聚酰亚胺。

图 3.6-6 PMR-Ⅱ聚酰亚胺合成

$n=5$ 则得到 PMR-Ⅱ-30；$n=8.9$ 则得到 PMR-Ⅱ-50。

图 3.6-7 V-CAP聚酰亚胺合成

$n=9$ 则得 V-CAP-50；$n=14$ 则得 V-CAP-75

图 3.6-8 AFR-700B 和 AFR-700A 聚酰亚胺合成

图 3.6-9 LaRC-RP-46-CAP聚酰亚胺合成

(3) 低成本 Non－MDA PMR 聚酰亚胺合成

PMR-15 聚酰亚胺树脂的另一缺点是使用有致癌作用的 MDA，它给安全使用和健康带来了影响。为了改善 PMR 聚酰亚胺的使用安全性，采用其他廉价芳香二胺替代有害的 MDA，合成新型低成本 Non-MDA PMR 聚酰亚胺。比较成功的 Non-MDA PMR 聚酰亚胺树脂体系，包括 LaRC-160，LaRC-RP-46，LP-15 和 AMB-21 等。前二者采用 AP-22 和 3，4－二氨基苯醚（3，4′－ODA），后二者采用 4，4′－二苯醚二胺替代 MDA。上述 Non-MDA 聚酰亚胺树脂体系保持了 PMR-15 优异工艺性和综合力学性能，其耐热氧化稳定性和 PMR-15 相当或稍差。图 3.6-10 和图 3.6-11 表示 LaRC-160 和 LP-15 聚酰亚胺的合成反应原理。

图 3.6-10　LaRC-160 聚酰亚胺合成

图 3.6-11　LP-15 聚酰亚胺合成

1.2　PMR 聚酰亚胺性能

(1) PMR 聚酰亚胺的热氧化稳定性

PMR 聚酰亚胺的主要应用之一是耐高温复合材料结构件，如先进航空发动机冷端部件。因此，热氧化稳定性是一个极其重要的指标，它直接决定了 PMR 聚酰亚胺的使用温度、时间及应用范围。

PMR 聚酰亚胺的热老化包括物理老化和化学老化。物理老化会导致聚合物物理状态的变化，如密度增加、蠕变柔量降低和脆性变大。一般来说，物理老化对聚合物性能的影响是比较小的。在热老化过程中，当老化温度比较高时会出现交联和氧化降解组成的化学老化，这对聚合物物理性能将产生明显的影响。图 3.6-12 为 PMR－15/G30－500 复合材料 T_g 在 316℃和 343℃下热老化中的变化。在老化初期，复合材料 T_g 随老化进行而迅速增大，这是因为在老化初期聚酰亚胺基体在温度作用下进一步发生交联反应，使树脂基体交联密度增大，从而使复合材料 T_g 增大。随着热老化的进行，这种进一步的交联反应趋于停止，因而复合材料 T_g 趋于一恒定值。

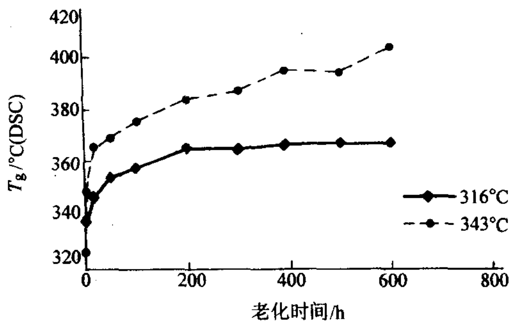


图 3.6-12　热老化对 PMR-15 复合材料 T_g 的影响

图 3.6-13 表示 PMR-15 聚酰亚胺树脂不同温度老化的失重速率。从图中可以看出在 288℃下，PMR-15 聚酰亚胺树脂失重速率很小。但在 343℃下失重速率增大，随着老化的进行，失重速率略有下降然后趋于稳定。图 3.6-14 和图 3.6-15表示 PMR-15 聚酰亚胺复合材料在不同条件热老化后重量的变化。在 316℃下热老化 1 000 h 后，PMR-15 复合材料的失重量仍小于 10%，但在 371℃下热老化 200 h 后，其失重量已达 20%。因此，一般认为 PMR-15 聚酰亚胺复合材料的长期使用温度应低于 316℃。

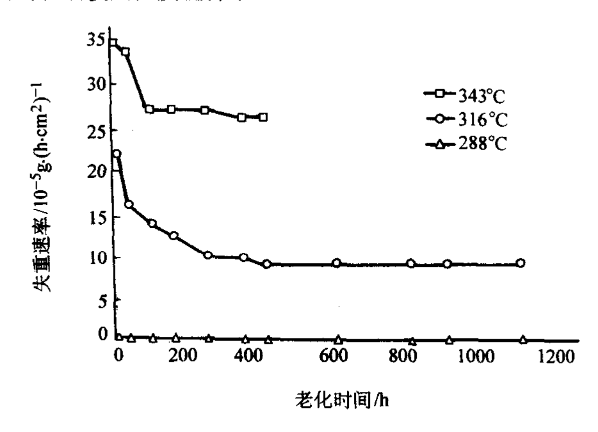


图 3.6-13　不同温度下 PMR-15 聚酰亚胺树脂的热失重速率

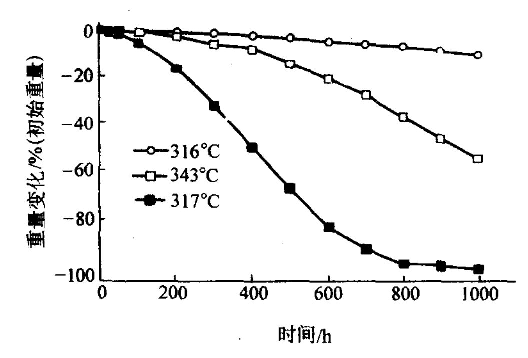


图 3.6-14　不同温度热老化 PMR-15/G30-500 复合材料重量的变化

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

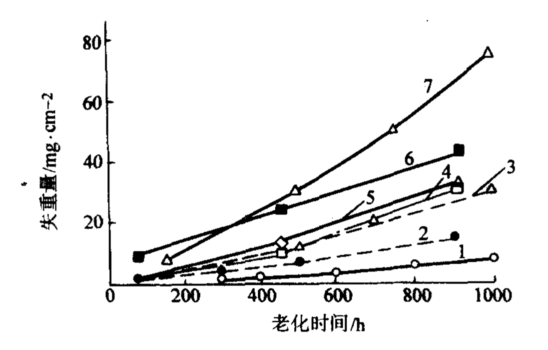


图 3.6-15 不同 PMR-15 复合材料在 316℃热老化中重量变化
1—未上浆 Celion 6K 纤维；2—未上浆 T－40R 纤维；
3—未上浆（T－40R/ KCelion 6K）混合纤维；
4—上浆 Nextel 312 纤维；5—未上浆 Nicalon 纤维；
6—上浆 Nicalon 纤维；7—PMR-15 聚酰亚胺树脂

采用不同纤维增强的PMR－15聚酰亚胺复合材料，它们在老化过程中的失重率是不同的（图 3.6-16）。对于Celion 6，PVA，T-40R，Nextel 312 和 Nicalon 纤维，以 T-40R 纤维增强 PMR-15复合材料的失重量为最小。复合材料的热氧化稳定性和增强纤维的热氧化稳定性不存在对应的关系。事实上，在PMR聚酰亚胺复合材料中，树脂基体在纤维表面的包覆起保护层作用，而不同纤维与基体之间具有不同的界面结构。正是这种不同的界面结构，导致复合材料具有不同的热氧化稳定性。

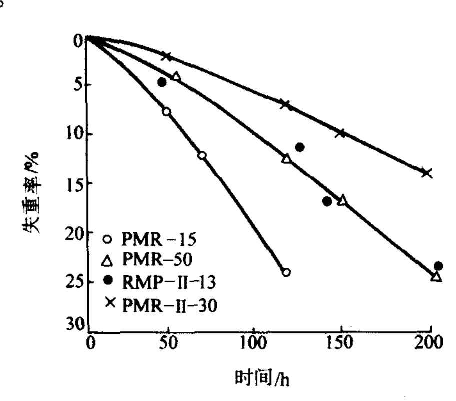


图 3.6-16 不同 PMR 聚酰亚胺/Celion 6K 复合材料老化的失重

不同的PMR聚酰亚胺树脂的热氧化稳定性是不同的。作为第二代耐高温PMR聚酰亚胺，如PMR－Ⅱ，耐热氧化稳定性明显优于PMR-15聚酰亚胺。

对于分子结构相同的PMR聚酰亚胺，随着预聚体分子质量的增大，热失重率降低（表 3.6-1）。这是因为Nadic酸酐封端聚酰亚胺的热分解主要发生在链端的封端基，预聚体分子质量大的聚酰亚胺，封端基含量低，端基不易暴露，因而在相同条件下热失重量比较小。

表 3.6-1 不同预聚体分子对聚酰亚胺热失重的影响

树脂	老化后的失重率/%	
	371℃，300 h/0.1 MPa，空气	371℃，75 h/0.4 MPa，空气
PMR-15	18.0	18.2
PMR-30	12.0	14.0
	371℃，300 h/0.1 MPa，空气	371℃，75 h/0.4 MPa，空气
PMR-Ⅱ-13	13.0	12.3
PMR-Ⅱ-50	5.5	5.0
	280℃，500 h/0.1 MPa，空气	280℃，1 000 h/0.4 MPa，空气
LP-15	11.0	22.0
LP-30	9.0	16.0

（2）PMR 聚酰亚胺力学性能

PMR聚酰亚胺复合材料除具有优异的热氧化稳定性外，还具有优异的综合力学性能。表 3.6-2 所列为 LP-15 和 KH304 PMR聚酰亚胺复合材料和高性能环氧复合材料室温力学性能的比较。从表中可以看到，PMR聚酰亚胺的室温拉伸和弯曲性能都和环氧复合材料相当，但LP-15/AS_4复合材料的层间剪切强度略低。这可能是由于LP-15/AS_4复合材料使用的增强纤维为未经上浆处理的AS_4纤维，纤维基体界面结合较T300/环氧复合材料差，因而LP-15/AS_4复合材料层间剪切强度较低。

表 3.6-2 不同复合材料室温力学性能

性　　能	LP-15/AS_4	KH304/T300①	5228/T300②
0°弯曲强度/MPa	1 950	1 589	1 780
0°弯曲模量/GPa	134	116	130
0°拉伸强度/MPa	1 850	1 605	1 740
0°拉伸模量/GPa	140	137	135
90°拉伸强度/MPa	45	41	40
90°拉伸模量/GPa	9.8	8.8	10.3
0°压缩强度/MPa	980	1 035	1 230
0°压缩模量/GPa	138	112	110
ILLS/MPa	87	103	105
泊松比	0.32	0.294	0.28

① KH304—中科院化学所仿制的 PMR－15 聚酰亚胺。
② 5228—北京航空材料研究院研制的高韧性耐湿热环氧树脂基体。

PMR聚酰亚胺交联固化后形成高交联密度的热固性聚合物，具有较BMI和环氧更优异的高温力学性能，如表3.6-3所示。

表 3.6-3 不同复合材料弯曲性能比较

性　　能		复合材料		
		AS_{48} HS/DK-bis-BCB	IM7 5HS/X5250-4	Celion 24×24 8HS/PMR-15
25℃	弯曲模量/GPa	58.5	67.6	57.2
	弯曲强度/MPa	1 180	828	1 076
191℃（湿态）	弯曲模量/GPa	54.5	41.7	—
	弯曲强度/MPa	814	393	—
316℃	弯曲模量/GPa	46.3	—	48.3
	弯曲强度/MPa	420	—	600

表中X5250-4和DK-bis-BCB分别是耐高温BMI和聚苯并环丁烯树脂体系。在室温下，PMR-15聚酰亚胺复合材料的弯曲性能和 BMI 复合材料相似。但 BMI 复合材料在 191℃下其弯曲强度保持率已低于 50%，而PMR-15复合材料在 316℃高温下弯曲强度保持率仍高于 50%。

对于不同结构的 MR 聚酰亚胺复合材料，它们在高温下的力学性能保持率是不同的。表 3.6-4 所列为LP-15和PMR-15聚酰亚胺复合材料在不同温度下的弯曲性能和层间剪切强度。在 260℃和 280℃下，LP-15聚酰亚胺复合材料的弯曲性能和剪切强度和 PMR-15 复合材料相当。但在300℃下，LP-15 聚酰亚胺复合材料的弯曲性能和剪切强度低于 PMR-15 复合材料。LP-15 聚酰亚胺和 PMR-15 聚酰亚胺的差别主要在于使用 BAPP 替代了 MDA。由于使用了 BAPP 使 LP-15 聚酰亚胺主链结构上带有大量的柔性醚键，而 LP-15 聚酰亚胺 T_g 较低。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

表 3.6-4　LP-15/AS$_4$ 和 PMR-15/AS$_4$ 复合材料性能

性能	材料	测试温度			
		室温	260℃	280℃	300℃
弯曲强度 /MPa	PMR-15/AS$_4$	1 850	1 690	1 200	930
	LP-15/AS$_4$	1 960	1 670	1 080	510
弯曲模量 /GPa	PMR-15/AS$_4$	118	119	115	104
	LP-15/AS$_4$	136	132	117	82
层间剪切强度/MPa	PMR-15/AS$_4$	98	92	69	65
	LP-15/AS$_4$	87	85	58	46

对于耐高温性能更好的第二代 PMR 聚酰亚胺，如 V-CAP-75 和 AFR-700B 聚酰亚胺复合材料，由于采用含氟单体，其分子结构的刚性更大，复合材料的 T_g 更高，在 371℃高温下仍有较高的性能保持率（表 3.6-5）。

表 3.6-5　不同 PMR 聚酰亚胺复合材料的力学性能

复合材料	弯曲强度 /MPa			层间剪切强度/MPa		
	室温	361℃	371℃	室温	316℃	371℃
Celion 6K/PMR-15	1 750	710	317	120	45	21.4
HT-S/LaRC™-160 (3)	2 130			96	—	—
T40-R/PMR-11-50 (11)	—		320	—	—	20.0
T40-R/V-CAP-50 (11)	—		190	—	—	20.0
QuaHZ-AFR-700B (12)	848		420	59	—	51.7
Celion 6K/LaRC™－RP46 (13)	1 724	917	793	131	51	32.4

不同预聚体相对分子质量影响 PMR 聚酰亚胺的交联密度。预聚体相对分子质量越大，交联密度越低。随着 PMR 聚酰亚胺预聚体相对分子质量的增大，聚酰亚胺复合材料 T_g 下降，高温力学性能降低。表 3.6-6 所列为不同预聚体相对分子质量的 LP 系列 PMR 聚酰亚胺复合材料在不同温度的弯曲性能和剪切强度。表中 LP-15、LP-21 和 LP-30 聚酰亚胺预聚体相对分子质量分别为 1 500、2 100 和 3 000。

热老化对 PMR 聚酰亚胺复合材料性能有明显影响。一般在热老化初期，PMR 聚酰亚胺复合材料力学性能随热老化的进行而略有提高；随着热老化的继续进行，复合材料力学性能又开始下降（图 3.6-17 和图 3.6-18）。在热老化过程中主要是进一步交联反应和热氧化降解反应对复合材料力学性能造成影响。进一步交联固化反应使聚酰亚胺树脂的交联网络进一步完善，交联密度增加，复合材料 T_g 提高，复合材料力学性能也得到一定的提高。而氧化降解反应使复合材料树脂基体氧化分解，重量下降，树脂/纤维界面结构受到破坏，造成复合材料力学性能下降。氧化降解和进一步交联反应的共同作用造成了 PMR 聚酰亚胺复合材料力学性能在热老化过程中先略有上升，然后下降的变化。

表 3.6-6　不同预聚体分子质量对复合材料性能的影响

性能	复合材料	测试温度		
		室温	260℃	280℃
弯曲强度 /MPa	LP-15/AS$_4$	1 960	1 670	1 090
	LP-21/AS$_4$	1 900	1 600	900
	LP-30/AS$_4$	1 890	1 400	810
弯曲模量 /GPa	LP-15/AS$_4$	136	132	117
	LP-21/AS$_4$	125	120	106
	LP-30/AS$_4$	115	122	106
层间剪切强度 /MPa	LP-15/AS$_4$	87	85	58
	LP-21/AS$_4$	91	83	45
	LP-30/AS$_4$	85	81	40

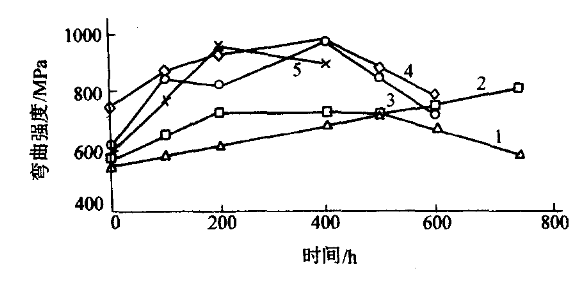


图 3.6-17　PMR 复合材料 343℃热老化后弯曲强度
1—PMR-Ⅱ-50/T40R；2—PMR-Ⅱ-30/T40R；3—PMR-Ⅱ-50/C-6；4—PMR-Ⅱ-30/C-6；5—PMR-15/C-6

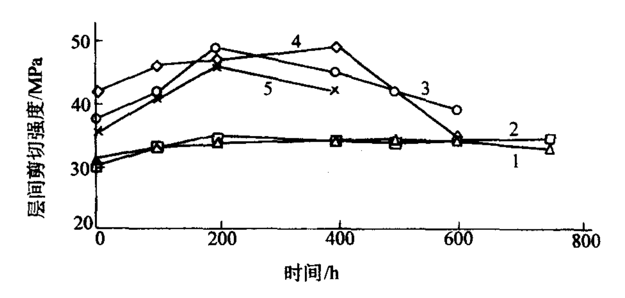


图 3.6-18　PMR 复合材料 343℃热老化后的层间剪切强度
1—PMR-Ⅱ-50/T40R；2—PMR-Ⅱ-30/T40R；3—PMR-Ⅱ-50/C-6；4—PMR-Ⅱ-30/C-6；5—PMR-15/C-6

1.3　PMR 聚酰亚胺改性

（1）PMR 聚酰亚胺增韧

PMR聚酰亚胺虽然具有优异的热氧化稳定性、较好的成形工艺性和综合力学性能。但总的来说，PMR聚酰亚胺是脆性树脂，如PMR-15复合材料的G_{IC}值仅为87 J/m^2。由于韧性差，因此PMR-15复合材料在热疲劳过程中容易产生微开裂等。

PMR聚酰亚胺可采用多种方法进行增韧。最常用的增韧方法包括：利用热塑性聚酰亚胺共混增韧及在主链结构中引入柔性链段提高韧性。

热塑性树脂增韧热固性树脂基体，通常可获得一个非均相体系。细小的热塑性颗粒弥散分布在热固性树脂基体内，当裂纹扩展时，热塑性颗粒“钉锚作用”阻碍裂纹扩展，提高树脂基体的断裂韧性。Nasa Langley研究中心采用热塑性聚酰亚胺粉末Matrimid 5218增韧PMR－15和LaRC-RP-46，获得了均相互穿网络结构的PMR-15/5218和LaRC-RP-46/5218聚酰亚胺树脂体系。

为制备 PMR-15（LaRC-RP-46）/5218 聚酰亚胺预浸料，Nasa Lengley发展了一种湿法粉末涂覆预浸料技术。首先利用溶液法制备PMR-15（LaRC-RP-46）/IM7 单向预浸带，然后预浸带通过装有Matrimid 5218热塑性树脂粉末的漏斗，使5218粉末均匀地撒落在预浸料上。通过调节5218粉末的下落速度控制热塑性树脂的含量（质量分数）为 12%左右。待大部分溶剂挥发后，将预浸料裁剪并铺叠，在 200℃烘箱内进行 1 h的亚胺化处理，最后按PMR-1和LaRC-RP-46的固化工艺模压固化，获得PMR-15/5218和LaRC-RP-46/5218聚酰亚胺复合材料。

经增韧的复合材料断裂表面形貌扫描电镜分析未发现有二相结构，断裂表面的裂纹扩展区有沟槽、空洞和基体破碎存在。即使是扫描电镜高倍观察，也没有发现热塑性和热固性聚酰亚胺之间的相分离。热机械分析表明增韧 PMR-15（LaRC-RP-46）/5218 聚酰亚胺体系只有单一转变峰。将试样放到可溶Matrimid 5218聚酰亚胺的溶剂中进行萃取处理48 h，

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

也没有发现试样有明显的重量变化。以上分析结果证明，PMR-15(LaRC-RP-46) /5218增韧聚酰亚胺树脂具有单相半互穿网络结构。

在PMR-15(LaRC-RP-46)的固化反应过程中，树脂基体将经历酰胺化、亚胺化和交联固化等一系列的反应。树脂的黏度将首先随温度的升高达到最低，然后随着反应的进行相对分子质量增加而使黏度增大。Matrimid 5218是经聚合的热塑性树脂，它的相对分子质量很大，其熔融黏度也较PMR-15和LaRC-RP-46的黏度大得多。在成形过程中，低黏度的PMR-15和LaRC-RP-46可通过扩散渗入高黏度Matrimid 5218热塑性树脂区域。由于二种成分的相容性很好，直至完全交联固化也没有相分离出现，最终形成了单相半互穿网络结构形态。

增韧PMR-15(LaRC-RP-46) /5218聚酰亚胺复合材料弯曲强度、弯曲模量和剪切强度较未增韧聚酰亚胺复合材料有所下降，但增韧后复合材料的韧性有明显的提高，见表3.6-7。

常用冲击后压缩强度（CAI）评价复合材料的韧性。试样首先经6.8 kJ/m的冲击能量冲击，未增韧的聚酰亚胺复合材料有大的损失分层出现，而增韧的聚酰亚胺复合材料的损伤分层明显减小。PMR-15 聚酰亚胺复合材料增韧后的 CAI值提高 8%，LaRC-RP-46聚酰亚胺复合材料增韧后 CAI 值提高 12%，达到208 MPa，详细结果见表 3.6-7。

PMR 聚酰亚胺可采用改性主链结构来提高韧性。通过在 PMR 聚酰亚胺主链结构中引入柔性链降低主链的刚性，可有效地提高其韧性。LaRC-RP-46 和 LP-15 聚酰亚胺树分别以3，4-ODA 和BAPP替代MDA后，由于在 3，4-ODA和BAPP中柔性醚键的存在，和 PMR-15 相比，LaRC-RP-46 和 LP-15 主链柔性增加，韧性提高（表 3.6-8)。

表 3.6-7　增韧和未增韧聚酰亚胺复合材料的力学性能

性　能	复合材料			
	PMR-15/IM7	PMR-15 + 5218/IM7	LaRC-RP-46/IM7	LaR-CRP-46 + 5218/IM7
0°弯曲强度/MPa	1 508	1 185	1 659	1 443
0°弯曲模量/GPa	120.6	111.6	137.1	119.6
0°短梁剪切强度/MPa	104	91	135	85
0°拉伸强度/MPa	2 458	1 960	2 623	2 766
0°拉伸模量/GPa	144	145.4	155.8	155.0
0°压缩强度/MPa	1 384	1 254	1 491	1 446
0°压缩模量/GPa	142.6	147.5	168.8	173
90°拉伸强度/MPa	29	31	28	26
90°拉伸模量/GPa	8.6	8.7	8.8	9.0
面内剪切强度/MPa	85	7.5	76	64
面内剪切模量/MPa	5.5	4.9	5.1	4.5
冲击后压缩强度/MPa	150	161	185	208

表 3.6-8　不同主链结构对聚酰亚胺复合材料韧性的影响

树脂体系	主链结构	G_{IC} /J·m^{-2}
PMR-15	[structure]	87
LP-15	[structure]	187
LaRC-RP-46	[structure]	177

(2) PMR 聚酰亚胺工艺改性

PMR 聚酰亚胺主要用作复合材料基体。为满足复合材料成形工艺的需求，PMR 聚酰亚胺应有低固化成形温度、低树脂黏度、良好的流动性以及预浸料适宜的黏性等。

PMR聚酰亚胺一般的固化交联温度为 300℃，因此目前 BMI 和环氧复合材料成形工艺往往不能满足PMR聚酰亚胺复合材料固化的需求，若有效地降低交联固化温度，将有利于PMR聚酰亚胺的更广泛应用。

早期的研究工作表明*m*-氨基苯作封端基，可将PMR聚酰亚胺的固化温度从 316℃降至 260℃。但*m*-氨基苯封端的聚酰亚胺 T_g 约为270～280℃，只能在 260℃以下使用。将*p*-氨基苯(*p*-AS)和 NE 等摩尔比混合后作封端基使用，所获得的PMR-NV聚酰亚胺，也可在 260℃下交联固化。固化后的PMR-NV聚酰亚胺 T_g 超过 325℃，碳纤维增强PMR-NV聚酰亚胺复合材料在 318℃下短期力学性能和PMR-15聚酰亚胺复合材料相当。PMR-NV聚酰亚胺的缺点是树脂流动性差，要获得高质量无孔隙的复合材料，所需成形压力是PMR-15复合材料成形压力的 2 倍以上。据报道，用PN改性PMR-NV聚酰亚胺，其合成路线见图 3.6-19。

PAS　NE　PN　MDA　BTDE　150℃ $-H_2O$ $-MeOH$　260℃,3.45MPa　PN/PMR-NV 聚酰亚胺

图 3.6-19　PN 改性 PMR-NV 聚酰亚胺合成

进一步的工作表明，如将 N-苯基-5 二降冰片烯基-2，3-二羧亚胺（PN）混入 PMR-NV 聚酰亚胺（图 3.6-19）中，当 PN 含量（摩尔分数）为 5% ~ 10% 时，可以有效地改善 PMR-NV 聚酰亚胺的流动性（图 3.6-20）。表 3.6-9 为不同 PN 改性 PMR－NV 聚酰亚胺的组成。从图 3.6-20 可以看到，当 PN 含量（摩尔分数）为 5% 时，PMR－NV 聚酰亚胺树脂的流动性达 2% 以上；当含量（摩尔分数）为 10% 时，PMR-NV 聚酰亚胺树脂的流动性和 PMR-15 相当。

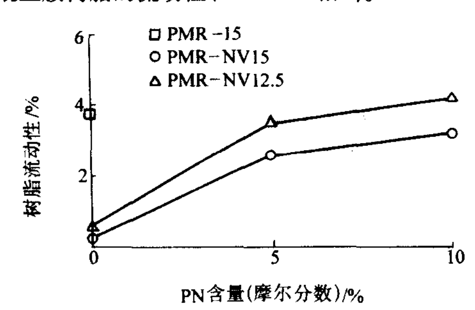


图 3.6-20 PN 改性 PMR-NV 聚酰亚胺流动性

表 3.6-9 不同 PMR-NV 聚酰亚胺的组成

树脂	PN 含量（摩尔分数）/%	反应单体用量/mol				
		PAS	NE	MDA	BTDE	PN
PMR-NV 15	0	1	1	2.5	2.5	0
PMR-NV 15－PN 5	5	1	1	2.5	2.5	0.368
PMR－NV 15-PN 10	10	1	1	2.5	2.5	0.778
PMR－NV 12.5-PN 5	5	1	1	2	2	10.316
PMR－NV 12.5-PN 10	10	1	1	2	2	0.667

PN 改性 PMR-NV 聚酰亚胺复合材料可在 3.45 MPa，260℃下固化。经超声 C－扫描检测复合材料层合板没有明显的孔隙存在。经 316℃24 h 处理后，PN 改性 PMR-NV 聚酰亚胺复合材料 T_g 达 300℃以上，略低于未改性 PMR-NV 聚酰亚胺复合材料。如继续在 343℃下后处理 16 h 后，改性 PNR-NV 聚酰亚胺复合材料 T_g 可达 340℃以上，完全满足 316℃长期使用的要求。表 3.6-10 和表 3.6-11 分别表示不同 PMR-NV 聚酰亚胺复合材料 T_g 和力学性能。

表 3.6-10 Celion 6K 增强不同 PMR-NV 聚酰亚胺复合材料的玻璃化转变温度

树 脂	不同后处理后 T_g/℃		
	24 h 316℃	48 h 316℃	24 h 316℃ + 16 h 343℃
PMR-NV 15	328	332	358
PMR-NV 15-PN 5	314	320	353
PMR-NV 15-PN 10	303	308	324
PMR-NV 12.5	330	335	358
PMR-NV 12.5-PN 5	316	321	344
PMR-NV 12.5-PN 10	304	310	341

热老化研究表明，和未改性的 PMR-NV 聚酰亚胺复合材料相比，PN 改性的 PMR-NV 聚酰亚胺复合材料在 316℃下热失重略高，层间剪切强度、弯曲强度和模量保持率略低（图 3.6-21 ~ 图 3.6-24）。但这种差别并不明显，因此少量 PN 的加入对 PMR-NV 聚酰亚胺的热氧化稳定性和力学性能影响不大，但却可以极大地改善树脂流动性，使 PMR-NV 聚酰亚胺复合材料能在较低的成形压力下成形。

表 3.6-11 不同 PMR-NV/Celion 6K 复合材料力学性能

树 脂	层间剪切强度/MPa		弯曲强度/MPa		弯曲模量/GPa	
	25℃	316℃	25℃	316℃	25℃	316℃
PMR－NV 15	113	50.3	1 740	960	127	116
PMR-NV 15-PN 5	109	49.6	1 750	950	121	112
PMR-NV 15-PN 10	112	49.6	1 710	910	120	112
PMR-NV 12.5-PN 5	112	49.6	1 850	940	123	115
PMR-NV 12.5-PN 10	110	48.9	1 860	900	125	113

注：后处理条件：316℃，24 h + 343℃，16 h。

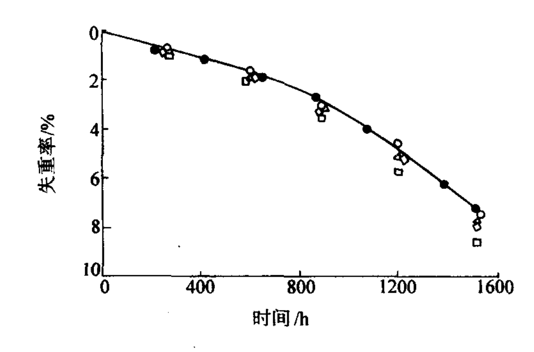


图 3.6-21 316℃热老化不同 PMR-NV/Celion 复合材料热失重
●—PMR-NV 15；○—PMR-NV 15-PN 5；△—PMR-NV 15-PN 10；◇—PMR-NV 12.5-PN 5；□—PMR-NV 12.5-PN 10

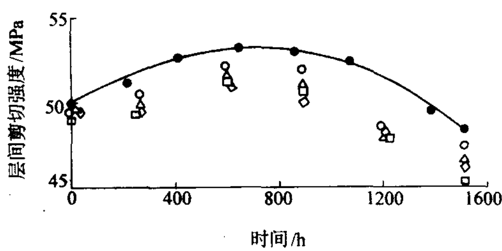


图 3.6-22 316℃热老化对不同 PMR-NV/Celion 6K 复合材料层间剪切强度的影响
●—PMR-NV 15；○—PMR-NV 15-PN 5；△—PMR-NV 15-PN 10；◇—PMR-NV 12.5-PN 5；□—PMR-NV 12.5-PN 10

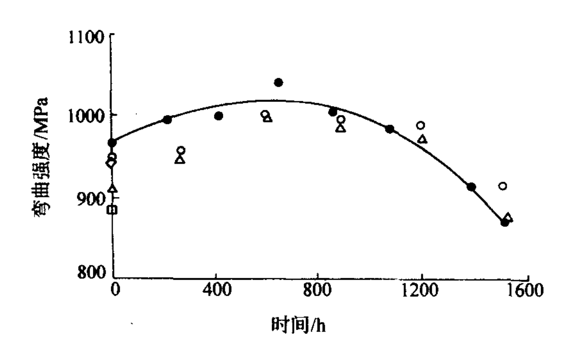


图 3.6-23 316℃热老化对不同 PMR-NV/Celion 6K 复合材料弯曲强度的影响
●—PMR-NV 15；○-PMR-NV 15-PN 5；△-PMR-NV 15-PN 10；◇—PMR-NV 12.5-PN 5；□-PMR-NV 12.5-PN 10

PMR 聚酰亚胺在成形过程中容易除去低沸点溶剂，从而很容易获得无孔隙高质量的复合材料。然而，低沸点溶剂在室温极易挥发，使 PMR 聚酰亚胺预浸料的黏性和铺覆性很难保持。对于制造复杂大型复合材料构件，预浸料的黏性和铺覆性是极其重要的。

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

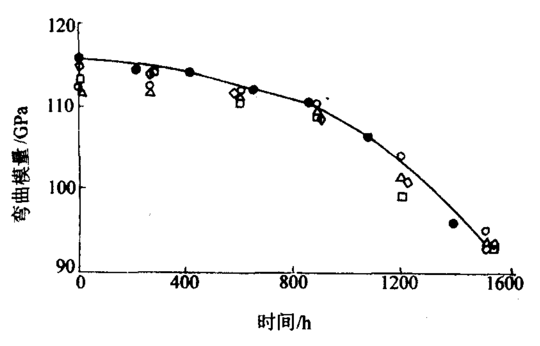


图 3.6-24　316℃热老化对不同 PMR-NV/Celion 6K 复合材料弯曲模量的影响

●—PMR-NV 15；○-PMR-NV 15-PN 5；△-PMR-NV 15-PN 10；◇—PMR-NV 12.5-PN 5；□-PMR-NV 12.5-PN 10

使用反应性稀释剂和高沸点溶剂可改善 PMR 聚酰亚胺预浸料黏性和铺覆性。但反应性稀释剂对预浸料黏性的改善并不明显，而高沸点溶剂则不易在成形过程中除去，从而给复合材料成形带来许多问题。最近的研究表明，使用低沸点混合溶剂和以烷基酯单体代替甲基酯单体可使 PMR 聚酰亚胺预浸料的黏性和铺覆性得到较大的改善。

表 3.6-12 表明使用不同烷基酯和混合溶剂对 PMR-15 预浸料黏性和铺覆性的影响。PMR-15 预浸料织物的黏性保持期仅 2～3 天，铺覆性保持期 2 天。当改用丙酯和甲醇/丙醇混合溶剂后，预浸织物和预浸带黏性和铺覆性保持期均超过 12 天。

表 3.6-12　使用不同烷基酯和混合溶剂 PMR-15 预浸料黏性和铺覆性

预浸料编号	酯类	溶剂	黏性/天		铺覆性/天	
			预浸织物	预浸带	预浸织物	预浸带
A1	甲酯	甲醇	2～3	2～3	2	2
A2	甲酯	(3) 甲醇/ (1) 丙醇	6～7	7～8	5	6
A3	乙酯	乙醇	3～4	—	2	—
A4	乙酯	(3) 甲醇/ (1) 丙醇	12	15	7	8
A5	丙酯	(9) 甲醇/ (1) 丙醇	12	15	12	15
A6	丙酯	(3) 甲醇/ (1) 丙醇	12	21	12	21

注：预浸织物：PMR-15/T300 织物；预浸带：PMR-NV/Celion 6K；试验条件：室温。

由于使用的低沸点混合溶剂很容易在成形过程中除去，以烷基酯对反应单体的改性并不影响固化反应历程，因此以这种方式对预浸料黏性和铺覆性的改性并不影响最终复合材料的性能。表 3.6-13 和图 3.6-25、图 3.6-26 表明使用不同烷基酯和混合溶剂改性后各种 PMR-NV/Celion 6K 复合材料的力学性能。

表 3.6-13　不同 PMR-15/Celion 6K 复合材料的力学性能

预浸料编号	室温贮存时间/天	纤维体积含量(体积分数)/%	层间剪切强度/MPa		弯曲强度/MPa	
			室温	316℃	室温	316℃
A1	1	62.7	103	44.8	1 532	834
A2	1	65	90	42.7	1 632	861
A3	5	63	100	46.2	1 639	841
A4	5	66	96	46.1	1 612	875

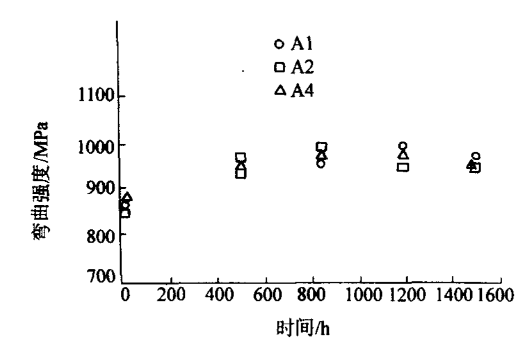


图 3.6-25　不同 PMR-15/Celion 6K 复合材料 316℃弯曲强度在 316℃老化过程中的变化

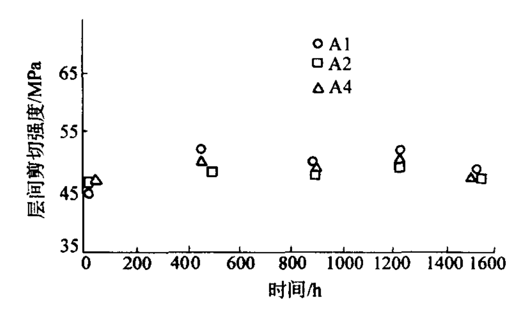


图 3.6-26　不同 PMR-15/Celion 6K 复合材料 316℃剪切强度在 316℃层间老化过程中的变化

使用不同烷基酯和混合溶剂会影响 PMR 聚酰亚胺树脂在反应过程中的流动性。例如当采用丙基酯和甲醇/丙醇混合溶剂时，在亚胺化时有副产物丙醇产生，再加上原来溶剂中的丙醇，会使树脂在亚胺化初期的黏性明显下降而导致树脂流动的增加。因此当使用改性 PMR-15 预浸料时，应适当调整固化工艺，亚胺化初期的升温速率应降低，以防止树脂在这一阶段的过度流动。

(3) PMR 聚酰亚胺使用安全性

最常用的 PMR-15 聚酰亚胺，采用的反应单体约为 2NE/3MDA/2BTDE，这意味着树脂的固体含量中约含有 34% MDA。在树脂合成、预浸料制备、贮藏和运输过程中有化学反应发生，主要是 NE 单体和部分 MDA 的反应形成 NI-MDA。由于 BTDE 的反应活性很低，它和 MDA 的反应极少。因此 PMR-15 聚酰亚胺在开始进行裁剪、铺覆之前，往往仍有约 25% MDA。

有关 MDA 的毒性试验表明，长期接触 MDA 会引起肺、胃、血液和脾的损害。动物试验表明 MDA 具有致癌作用。为此美国健康安全组织对 MDA 的使用有严格的要求：

1) 在工作场所大气中，MDA 的含量必须低于 10×10^{-9}。
2) 工作人员必须进行安全操作培训。
3) 必须定期进行身体检查。
4) 必须有书面应急措施计划。
5) 工作场地必须有良好的通风条件。
6) 工作时必须穿戴防护服和防护面具。
7) 必须有冲淋设施，以便一旦发现是在超标环境下工作时，立即进行冲淋。

为了改善 PMR-15 的毒性，使用价格便宜的无毒或低毒芳香二胺取代 MDA，发展了多种 Non-MDA PMR 聚酰亚胺（见本章第 1.1 节低成本 Non-MDA PMR 聚酰亚胺合成）。这些低成本 Non-MDA PMR 聚酰亚胺树脂具有和 PMR-15 相当的成形工艺性和室温力学性能，但热氧化稳定性和高温力学性能往往较 PMR-15 稍差。

Rohr 公司发展了一种无自由状态 MDA 的 PMR 聚酰亚胺 PMR－15MDAF。这种树脂仍然采用 MDA，NE 和 BTDE 作为反应单体，通过分步反应，使 MDA 和 NE（或 BTDE）充分反应，形成 NI-MDA（或 BTDI-MDA）化合物，最后将这两种化合物溶于有机溶剂，即可采用标准 PMR 工艺技术制备预浸料得到复合材料。Rohr 公司采用 PMR-15 MDAF/Celion G30-500 碳纤维制成了单体预浸带，商品名为 Cycom×3 009。

PMR-15 MDAF 与 PMR-15 相比，其复合材料力学性能、热氧化稳定性等完全相当（表 3.6-14）。动物口服毒性试验，皮肤过敏试验和沙门氏菌/微粒诱变试验都表明，PMR-15 MDAF 无毒性迹象。在 PMR-15MDAF 体系内，没有发现游离的 MDA。动物口服毒性试验表明，PMR-15 MDAF 的口服安全量大于 5 g/kg。对于一个体重 60 kg 的人来说，安全摄入量大于 300 g，这表明 PMR-15 MDAF 是极其安全的。

表 3.6-14　Celion G30-500/PMR-15 和 PMR-15MDAF 复合材料性能

性　能	复合材料	
	Celion G30-500/PMR-15	Celion G30-500/PMR-15 PMR-15MDA
T_g/℃	342	340
0°弯曲强度/MPa	1 655	1 650
短梁剪切强度/MPa	118	114
0°压缩强度/MPa	1 586（室温）	1 590（室温）
	896（260℃）	895（260℃）
	848（316℃）	745（316℃）

2　乙炔封端聚酰亚胺

乙炔封端聚酰亚胺是和 PMR 聚酰亚胺同时发展起来的高性能热固性树脂。可作为模压料和复合材料基体使用，具有优异的热氧化稳定性和介电性能。它的玻璃纤维和碳纤维增强复合材料、短切碳纤维增强模压料、自润滑复合材料、耐磨材料等均得到广泛的应用。乙炔封端聚酰亚胺主要包括 Thermid 系列聚酰亚胺和 Thermco 聚酰亚胺，前者可利用芳香二酐、3－乙炔基苯胺和 1，3－二（3－氨基苯氧基）苯反应获得；后者可通过简单处理氨基芳基乙炔和乙炔芳基乙炔获得。

2.1　乙炔封端聚酰亚胺的合成

（1）Thermid 聚酰亚胺的合成

最早的 Thermid 聚酰亚胺由休斯飞机公司研制。以后该项技术转移到 Gulf，并在美国国家淀粉与化学品有限公司实现商品化。Thermid 系列聚酰亚胺采用芳香二酐，3－乙炔基苯胺（APB）和 1，3－二－（3 氨基苯氧基）苯（APA）作为反应单体，首先反应获得对应的乙炔封端聚酰亚胺，然后在甲酚溶液中加热亚胺化获得乙炔封端聚酰亚胺预聚体树脂，图 3.6-27 为 Thermid 系列聚酰亚胺合成示意图。

3－乙炔基苯胺是合成 Thermid 聚酰亚胺树脂的主要原材料，它可以通过不同的合成路径合成。最常用的合成方法是 3－溴代硝基苯和甲基丁炔醇在 $(Ph_3P)_2PdCl_3$ 催化剂存在下反应生成 2－甲基－4 硝基苯－3－丁炔－2－醇，在 Ru/Al_2O_3 催化剂存在下，上述化合物脱氢、脱水后，即可获得 3－乙炔基苯胺。整个反应产物的得率约为 85%（图 3.6-28）。

乙炔封端聚酰亚胺预聚体　　乙炔封端异构化聚酰亚胺预聚体

图 3.6-27　Thermid 系列聚酰亚胺合成

产率=96%　熔点111～114°C　总产率=85%　熔点54～57°C

图 3.6-28　3－乙炔基苯胺合成

合成 Thermid 聚酰亚胺树脂的另一重要单体为 1，3 二－（3－氨基苯氧基）苯。可通过间苯二酚和碳酸钠反应形成间苯二酚钠盐；以氯化铜作催化剂，间苯二酚钠盐在吡啶溶液中和 3－溴代硝基苯反应，形成 1，3－二－（3－硝基苯氧基）苯；最后在氧化铂催化剂存在下，1，3－二－（3－硝基苯氧基）苯低压脱氢形成 1，3－二－（3－氨基苯氧基）苯（图 3.6-29）。

Thermid 系列聚酰亚胺主要包括 Thermid MC－600，Thermid LR－600，Thermid AL－600 Thermid IP－600 和 Thermid FA－700（图 3.6-30）。Thermid MC-600 是最早商品化的 Thermid

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

图 3.6-29　1，3－二－（3－氨基苯氧基）苯的合成

系列聚酰亚胺树脂，它通过 3，3′，4，4′－二苯甲酮四酸二酐、3－乙炔基苯胺和 1，3－二－（3－氨基苯氧基）苯反应得到对应的乙炔封端酰胺酸。加热酰胺酸和甲酚混合溶液使其亚胺化，不断除去缩合水，即获得乙炔封端聚酰亚胺预聚体。Thermid MC－600 是棕黄色固体，软化温度 157～210℃。在没有催化剂存在的情况下在软化温度以上固化；可溶于极性溶剂，如 *N*－甲基吡咯酮，*N*，*N*′－二甲基酰胺和 Me_2SO_3 等。

Thermid AL-600 和 Thermid LR-600 分别是 3，3′，4，4′－二苯甲酮四酸二酐、3－乙炔基苯胺和 1，3－二－（3－氨基苯氧基）苯三种反应单体的乙醇混合溶液和反应获得的乙炔封端酰胺酸。使用 Thermid AL-600 和 Thermid LR-600 的目的是改善溶解性和成形工艺性，但由于在固化过程中 Thermid AL-600 的胺和酯的缩合反应和亚胺化反应，Thermid LR-600 的亚胺化反应会有缩合水和乙醇或缩合水挥发分产生，因而均会导致固化物产生孔隙。

Thermid IP-600 聚酰亚胺树脂和和 Thermid MC-600 的差别是使用异构酰亚胺链替代了预聚体中的酰亚胺链，因此 Thermid IP-600 的熔点较低，凝胶时间增加，工艺窗口较宽。环状异酰亚胺结构是在适当的化学试剂存在下对应的酰胺酸环化脱水而成（图 3.6-27）。一般来说，N 取代酰胺酸化学脱水形成酰亚胺和异构酰亚胺结构的比例和反应条件、酰胺酸性能以及所用的化学脱水剂有关。三氟代乙酸酐（TFAA）和 *N*，*N*′－二环已基碳二酰亚胺（DCC）能够有效地将酰胺酸脱水转变为对应的异构酰亚胺结构。DCC 和 TFAA 相比，DCC 产生的副产物更少，因此更多地被采用。

将 Thermid IP-600 聚酰亚胺树脂加热到 230℃ 2.5 min 后，红外光谱图表明对应于异构酰亚胺链的 940 cm^{-1} 的吸收峰下降，而对应于酰亚胺链的 1 375 cm^{-1} 吸收峰增大。这表明在固化条件下异构酰亚胺向酰亚胺的转变很快。在 371℃，空气中固化 2 h 后的 Thermid IP-600 和 Thermid MC-600 的红外光谱图完全相同。

Thermid AL－600

Thermid LR－600

Thermid IP－600

Thermid MC－600

Thermid FA－700

图 3.6-30　Thermid 系列聚酰亚胺结构

Thermid FA-700采用4，4′-（六氟代亚异丙基）-双邻苯基二甲酸二酐代替了3，3′，4，4′-二苯甲酮四酸二酐，其他结构和Thermid MC-600相同。结构的这种变化大大改善了预聚体在二氯甲烷、丙酮、四氢呋喃、环己醚、*N*，*N*′-二甲基甲酰胺、*N*，*N*′-二甲基乙酰胺、*N*-甲基吡咯酮等溶剂中的溶解性。在高固含量下树脂溶液仍具有很低的黏度，如在22℃时，50%固含量的Thermid FA-700/环乙醚树脂溶液的黏度为0.21 Pa·s。此外，这些高浓度的树脂溶液在室温下是十分稳定的。

（2）Thermcon聚酰亚胺的合成

Thermcon树脂由Bilow和Walton发明，其特点是固化后的Thermcon树脂具有优异的介电性能，可作为绝缘体材料使用。但经过适当处理后，Thermcon树脂又是在环境条件下性能稳定的导电塑料。

Thermcon树脂可通过不同方法合成，如通过芳基二乙炔和芳基二胺缩聚，然后由氨基乙炔或乙炔基芳基乙炔封端。

Thermcon 1000 （HC≡C–C₆H₄–N=CH–C₆H₄–CH=N–C₆H₄–C≡CH）

红外光谱分析表明Thermcon1000在3 278 cm^{-1}有乙炔氢的强吸收峰；在2 110 cm^{-1}和1 622 cm^{-1}分别有C≡C三键和胺的弱吸收峰。当重结晶在乙醇溶液内进行时，Thermcon 1 000的熔点为138.5～139.5℃；但当重结晶在甲苯溶液内进行时，Thermcon 1000的熔点为149～150℃。Thermcon 1000树脂的固化起始温度约为190℃，峰值温度为209℃，具有一个较高的反应热761 J/g。如果聚合反应速度快，由于反应热高，树脂很容易在固化过程中引起强烈的分解。为控制反应速度需分步多级固化，如先在155℃固化2 h，然后再在200℃下固化94 h，可得到介电性能优异的硬而脆的材料。

2.2 乙炔封端聚酰亚胺固化

乙炔封端聚酰亚胺各种可能的固化反应列于图3.6-31。乙炔封端聚酰亚胺预聚体的乙炔端基可能发生简单三聚反应形成芳香交联结构；也可能通过其他反应途径最终形成三聚交联结构：2个乙炔端基的Glaser反应形成二乙炔链段或2个乙炔端基的Strauss反应形成乙炔-乙烯结构，在Diels-Alder反应中这种共轭结构链段可与乙炔端基或芳香聚合物主链发生反应。此外，乙炔端基也能够发生自由基诱导聚合反应。

1）乙炔基团三聚反应

3HC≡C— ⟶ （三取代苯环）

2）Glaser反应

$$2HC\equiv C\!-\!\xrightarrow{\text{加热}}\!-C\equiv C-C\equiv C\!-\!\xrightarrow{\text{加热}}\text{重排和芳构化}$$

3）Strauss反应

$$2HC\equiv C\!-\!\xrightarrow{\text{加热}}\!-C\equiv C-C\equiv C\!-\!\xrightarrow{\text{加热}}\text{重排和芳构化}$$

4）Diels-Alder反应

HC≡C—+ （联苯） ⟶ （稠环芳烃）

5）自由基诱导聚合反应

—C≡CH+R· ⟶ ⁅C=CH⁆ₙ ⟶ ⁅C—CH⁆ₙ

图3.6-31 乙炔封端树脂可能的固化反应

乙炔封端的模拟化合物在氮气中加热到275℃后没有明显的三聚产物发现。除了主要产物（90%）外，少量的复杂产物包含有三联苯和苯基。反应热焓和红外光谱分析表明，乙炔端基的三聚反应不是主要的交联路径。核磁共振分析表明，没有和芳香环的Diels-Alder反应发生。从乙炔封端模拟化合物在固化过程中C—H吸收峰（3 300 cm^{-1}）和C≡C吸收峰（2 100～2 109 cm^{-1}）的消失和共轭C═C吸收峰强度的增加，可以认为在高温下乙炔封端树脂的主要固化反应是形成反式-共轭多烯。然而，红外、核磁共振和动力学分析表明，在低固化温度（120℃）和较低聚合度时，4，4′-二乙炔基苯基甲烷能通过1个快速零级反应形成环状三聚物；在较高的反应程度，交联度增加，一个缓慢的、基本上是线性聚合的反应能够形成多烯结构。

基于上述结果提出的固化反应机理如图3.6-32所示。它解释了乙炔封端树脂热聚合过程中主要多烯结构的形成。对苯乙炔热聚合的进一步研究表明，在聚合过程中，首先是2个苯乙炔分子发生二聚反应，形成一个头-尾-尾-头的1，4-二苯丁间二烯自由基，接着链生长扩展，如式（3.6-1）所示。上述双自由基形成机理在3-苯氧基苯乙烯热聚合研究中已经发现。这种化合物在127～327℃热聚合所获得的产物相对分子质量不随聚合温度的不同而变化。动力学和分子链长度受聚合物链环化一级终止反应控制。

1）自由基引发

$$R-C\equiv C-H\xrightarrow{\text{加热}}R-C\equiv C\cdot+\cdot H$$

2）链生长

$$R-C\equiv C-H+\cdot H\longrightarrow R-\dot{C}=CH_2$$

$$H_2C=\dot{C}R + HC\equiv C-R\longrightarrow H_2C=C(R)-CH=\dot{C}R \quad (\text{II})$$

3）链扩展

$$\text{II}+nR-C\equiv CH\longrightarrow H_2C=C(R)-[CH=C(R)]_n-CH=\dot{C}R \quad (\text{III})$$

4）链终止

$$2\text{III}\longrightarrow\text{III}-\text{III}$$

$$\text{III}+R-C\equiv C\cdot\longrightarrow\text{III}-C\equiv C-R$$

$$\text{III}+H\cdot\longrightarrow\text{III}-H$$

图3.6-32 乙炔封端树脂热聚合聚合反应

$$C_6H_5-C\equiv CH+HC\equiv C-C_6H_5\longrightarrow\cdot C(C_6H_5)=CH-CH=\dot{C}(C_6H_5)\xrightarrow{HC\equiv C-C_6H_5}\cdot C(C_6H_5)=CH-C(C_6H_5)=CH-CH=C(C_6H_5)\cdots \quad (3.6\text{-}1)$$

综上所述，乙炔封端聚酰亚胺的固化反应机理为：

1）在高温下主要的固化反应是乙炔端基的线性聚合，在交联材料中形成反式-多烯结构，见式（3.6-2）。

主要反式多烯结构

部分三聚结构

(3.6-2)

2）在聚合初期，固化反应由乙炔端基三聚反应占优势。

3）2个乙炔端基形成双自由基引起本体热聚合。

4）聚合反应的终止由环化反应控制。

2.3 乙炔封端聚酰亚胺性能

（1）Thermid 聚酰亚胺性能

Thermid 聚酰亚胺具有优异的热氧化稳定性和介电性能、良好的耐湿热性能，在 188℃下长期使用性能变化很小。表 3.6-15 所示为 Thermid 600 聚酰亚胺性能。

表 3.6-15　Thermid 600 聚酰亚胺性能

性能项目	性能值
力学物理性能	
弯曲强度/MPa	131
弯曲模量/GPa	4.49
拉伸强度/MPa	82.8
拉伸模量/GPa	3.66
断裂伸长率/%	2
压缩强度/MPa	17.3
吸水率（质量分数）/%（50℃，RH95%，1 000 h）	2.1
电性能	
介电常数	3.88（10 MHz），3.13（9 GHz），3.12（12 GHz）
介电损耗角正切	0.000 6（10 MHz），0.006 8（9 GHz），0.004 8（12 GHz）
耐热性	
316℃老化失重/%	
500 h	2.89
1 000 h	4.40
316℃老化弯曲强度保持率/%	
1 000 h	72（室温），62（316℃）

Thermid MC-600 熔融温度为 195～205℃，固化起始温度为 221℃，峰值温度 251℃。在 246℃，15 MPa 模压试样的 T_g 为 255℃，经 371℃下后处理，T_g 可逐渐提高到 349℃。Thermid MC-600 树脂的热分解温度在 500℃以上。

Thermid MC-600 树脂的缺点是熔融温度高，凝胶时间短（190℃下凝胶时间约为 3 min），不能溶于低沸点溶剂，因而预浸和成形工艺性较差。

Thermid IP-600 由于使用异构酰亚胺替代 Thermid MC-600 中的酰亚胺链，从而使熔融温度从 200℃左右降低到 160℃；溶解性能提高，可溶于四氢呋喃、甘醇二甲醚、4:1 甲乙基酮/甲苯混合溶剂、N－甲基吡咯酮、N，N′－2 甲基甲酰胺等多种溶剂；凝胶时间从 3 min 提高到 15 min 以上；反应放热峰更宽（190～320℃），这意味着 Thermid IP-600 的反应更加平缓，有较宽的工艺窗口。上述工艺性的改善使 Thermid IP-600 能采用传统的预浸和热压罐成形技术制备大尺寸的结构复合材料件。图 3.6-33 和图 3.6-34 表示 Thermid IP-600 和 Thermid MC-600 凝胶时间和 DSC 分析结果的比较。

Thermid IP-600 树脂作为复合材料基体使用，可在较低温度下成形，然后制件可在自由状态进行后处理。通过在 370℃下 8 h 后处理后，Thermid IP-600 的 T_g 达 350℃，基本上和 Thermid MC-600 相同。表 3.6-16 是 Thermid IP-600 树脂的有关性能。

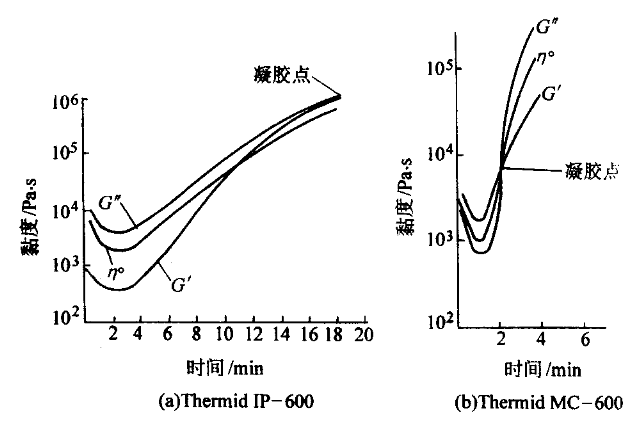


图 3.6-33　Thermid IP-600 和 Thermid MC-600 凝胶时间（190℃）

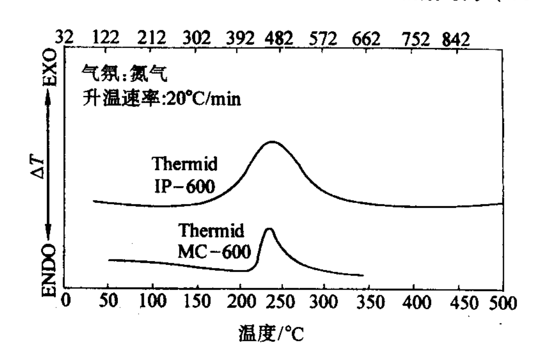


图 3.6-34　Thermid IP-600 和 Thermid MC-600 热分析曲线

表 3.6-16　Thermid IP-600 聚酰亚胺树脂性能

性能项目	树脂性能
拉伸强度/MPa	58.6（室温） 29.3（316℃）
拉伸模量/GPa	5.03（室温） 1.24（316℃）
断裂伸长率/%	1.2（室温） 4.2（316℃）
T_g（MDA）	300℃（370℃，6 h 后处理） 350℃（370℃，15 h 后处理） 330℃（400℃，4 h 后处理） 354℃（400℃，8 h 后处理）
密度/g·cm^{-3}	1.34

图 3.6-35、图 3.6-36 表示热老化对 Thermid IP-600 碳纤维增强复合材料性能的影响。在 288℃下老化 700 h 以上室温弯曲强度和剪切强度保持率大于 60%；288℃弯曲强度和剪切强度没有明显变化。值得注意的是上述进行老化处理的复合材料成形工艺未经优化，孔隙含量高达 5%～7%。

以 6FDA 代替 BTDA 获得的 Thermid AF-700 树脂预聚体的 T_g 为 95℃，固化反应起源温度为 228℃，峰顶温度 244℃。固化反应热和 Thermid MC-600 相当，但反应峰的温度较宽。表明 Thermid AF-700 固化反应更为平缓，固化工艺窗口较宽。Thermid AF-700 树脂固化后 T_g 为 350℃，热分解温度 500℃。

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

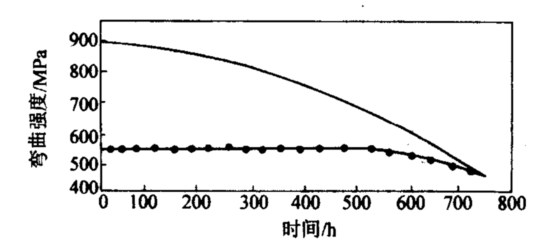


图 3.6-35　288℃热老化对 Thermid IP-600 碳纤维复合材料弯曲强度的影响
——在大气环境中测定；—•—•—在 288℃测定

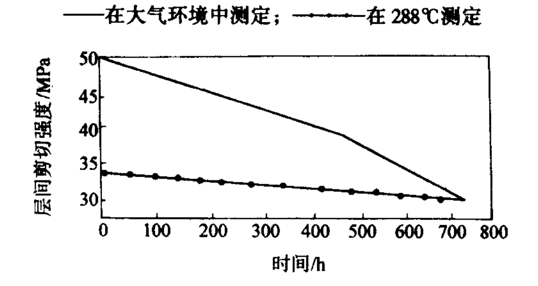


图 3.6-36　288℃热老化对 Thermid IP-600 碳纤维复合材料层间剪切强度的影响
——在大气环境中测定；—•—•—在 288℃测定

Thermid AF-700 树脂具有优异的介电性能。图 3.6-37 表示 Thermid MC-600 和 Thermid AF-700 在不同频率下的介电性能。Thermid AF-700 树脂的介电常数和介质损耗因数随固化时间而增加。在不同频率下其介电性能也不相同。和 Thermid MC-600 树脂相比，Thermid AF-700 树脂在固化前后均得到明显的改善。

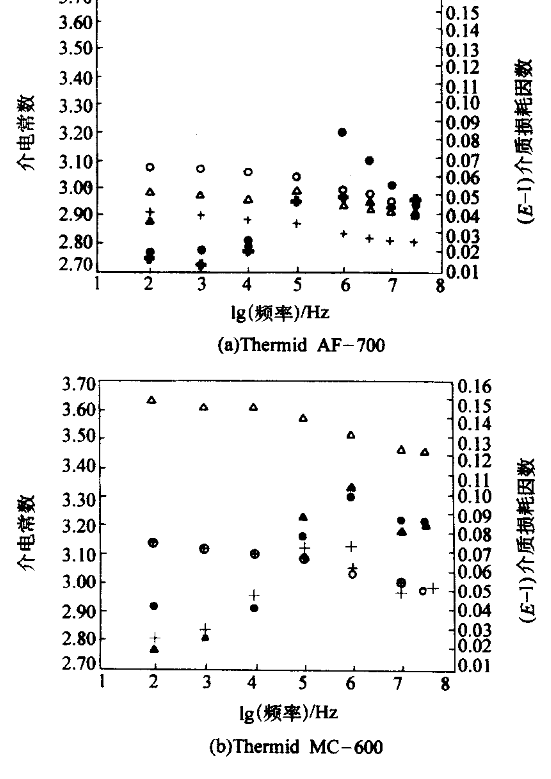


图 3.6-37　乙炔封端聚酰亚胺树脂介电性能
⊕—冷压，介电常数 K；+—冷压，介质损耗因数；△—固化，介电常数 K；▲—固化，介质损耗因数；○—后固化，介电常数 K；●—后固化，介质损耗因数

（2）Thermcon 树脂性能

表 3.6-17 所列为 Thermcon 1000 树脂的物理性能，从表中可以看到，Thermcon 树脂固化反应热高。为避免在固化过程中引起树脂的过热分解，应采用分步固化工艺。典型的固化工艺为：在 155℃下固化 2 h，然后再在 200℃固化 94 h。这样可获得在很宽频率范围内介电常数和介质损耗因数十分稳定、介电性能优良的绝缘材料（图 3.6-38）。

固化后的 Thermco 树脂进一步在高温下后处理，它会从绝缘体转变成在室温环境条件下性能十分稳定的导电塑料。Thermcon 1000 树脂在下述条件固化后：150℃，2 h + 200℃，1 h + 250℃，1 h + 300℃，50 h，在不同温度下后处理 100 h 后电导率和后处理温度的关系。在经过 600℃，100 h 后处理后，Thermcon 1000 树脂电导率就高达 5 S/cm。

表 3.6-17　Thermcon 1000 树脂物理性能

项　　目	性　　能
外观	黄色固体
密度/$g \cdot cm^{-3}$	0.75
熔点（DSC，10℃/min）/℃	139.1
结晶温度（DSC，10℃/min）/℃	140
反应峰温度(DSC,10℃/min)/℃	210～220
固化反应热/$J \cdot g^{-1}$	761
溶解性	二甘醇二甲醚，N－甲基吡咯酮吡啶，四氢呋喃，甲苯
固化树脂热分解温度①/℃	450（起始），590（拐点）

① 固化条件：155℃ + 200℃，94 h。

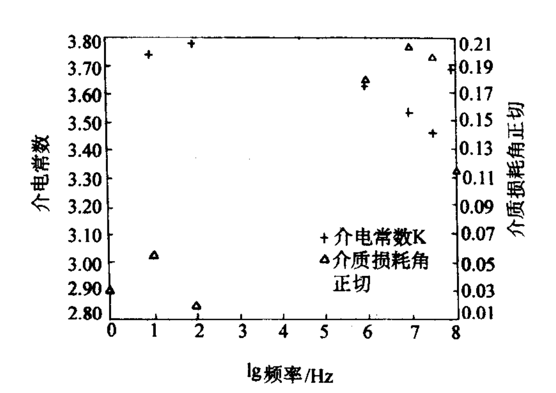


图 3.6-38　Thermcon 1000 树脂介电性能

3　聚酰亚胺复合材料应用

聚酰亚胺复合材料具有高比强度、比模量以及优异的热氧化稳定性，使其成为可在 230℃以上替代金属材料使用的树脂基复合材料。表 3.6-18 为不同树脂基复合材料的使用温度范围。

表 3.6-18　不同树脂基复合材料使用温度

使用温度	<130℃	130～230℃	>230℃
复合材料种类	环氧复合材料 1）3 501 2）8 552 3）977 4）PR500	BMI 复合材料 1）V378A 2）5 245 3）5 250 4）5 260	聚酰亚胺复合材料 1）PMR－15 2）LaRC-RP-46 3）LP-15 4）V-CAP-75

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

续表 3.6-18

使用温度	＜130℃	130～230℃	＞230℃
特点	1）大量的设计数据 2）在航空航天领域得到大量应用 3）成形工艺性好 4）可在130℃以下长期使用	1）大量的设计数据 2）使用经验积累较环氧复合材料差 3）和环氧相似的工艺特性 4）湿热性能缺乏	1）需高温模压成形 2）优异的热氧化稳定性 3）初步静态氧化数据 4）设计和使用经验缺乏 5）树脂成本较高

聚酰亚胺复合材料在航空发动机上应用可明显地减轻发动机的重量，提高发动机推重比。如聚酰亚胺复合材料在航空涡轮发动机上具有较大的应用。采用聚酰亚胺复合材料制备的发动机零件，主要包括F404外涵道、CF6芯帽、F100外鱼鳞片，YF-120风扇静止叶片、PLT-210压气机机匣、F110AFT整流片等。这些发动机零件采用的聚酰亚胺树脂体系有PMR-15、V-CAP-75。有的已经通过各种试验并装机应用。

F404外涵道是第一个使用PMR－15/T300织物强聚酰亚胺复合材料制造的发动机零件。它是一个直径约为76 cm。长度102 cm稍带锥度的圆柱形筒体。复合材料部分重约13 kg。

F404复合材料外涵道成形模具采用模具钢（图3.6-39）。模具采用框架结构形式并安装在支架上。模具可绕轴转动以方便铺叠。F404复合材料外涵道采用热压罐固化工艺技术制备，其固化工艺参数如下：

1）抽真空至13 kPa。
2）以23.5℃/min升温至204℃。
3）204℃保温12 min后，抽全真空。
4）以2～3℃/min升温至238℃，加压1.277 MPa。
5）在30 min内升温至252℃，压力1.277 MPa，真空。
6）在252℃保温30 min，压力1.277 MPa，真空。
7）以1℃/min，升温至307℃，压力1.277 MPa，真空。
8）在307℃保温180 min，压力1.277 MPa，真空。
9）缓慢冷却至80℃以下，卸压，停真空。

脱模后F404复合材料外涵道采用超声C－扫描检测，明显分层，孔隙含量低于3%。经过静力试验和发动机装机试验后，正式装机应用。F404复合材料外涵道和钛合金外涵道相比，重量减轻15%～20%，制造成本下降30%～50%。

虽然聚酰亚胺复合材料的应用可给航空发动机带来明显的减重效果，提高发动机性能。但由于种种原因，到目前为止，聚酰亚胺复合材料在航空发动机上仍处于小规模的试用阶段。首先，航空发动机是飞行的动力装置，极高的可靠性要求使其需考虑采用非常成熟的材料。复合材料作为一种新型材料，特别是耐高温聚酰亚胺复合材料，使用经验和性能数据积累尚不充分。此外，对于结构复杂尺寸较小的复合材料发动机零件，可靠的无损检测方法目前仍然缺乏。其次，航空发动机部件的使用温度范围一般高于飞机部件，即使是耐高温聚酰亚胺复合材料，其使用范围也局限于发动机部分冷端和外围部件。最后，市场对航空发动机的需求有限以及发动机零件结构形状复杂和体积较小，导致发动机复合材料零件的制造成本较高。

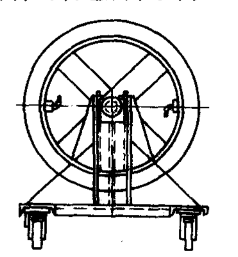
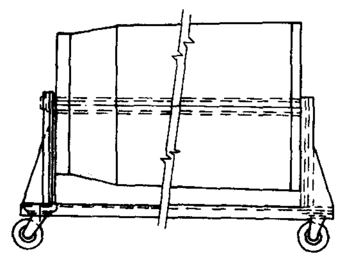



图3.6-39　F404复合材料外涵道成形模具

聚酰亚胺复合材料除在航空发动机上得到应用外，在飞机上也得到了一定的应用，如B747热防冰气压管道系统和F－15襟翼等。

B747飞机原用钛合金管道，全机防冰气压管道系统重约200 kg。这些管道直径多变，要求可在下述条件下使用：

耐压：0.5 MPa
最高使用温度：232℃
最大气流量：12.4 m^3/s
使用期：50 000 h

考虑使用温度和使用期，一般的树脂基复合材料很难满足要求，因而采用碳纤维增强PMR－15聚酰亚胺复合材料。采用复合材料管道替代钛合金管道后，全机防冰气压管道系统重量下降约125 kg，减重效率达35%以上。

编写：陈祥宝（北京航空材料研究院）

参考文献

1 Pater R h.SAMPE J，1994，30（5）：29
2 Bowles K J.SAMPE Q，1990，21（2）：6
3 Meador M a.40th SAMPE Symp，1995，268
4 Chen X B，Y.Fu.SAMPE Europe Conference，Paris，France，1997
5 Delaney E，Riel F，et al. SAMPE J，1993，28（1）：31
6 Vannucci R D，Malarik D，et al.SAMPE Techn.Conf，1990，22：175
7 Vannucci R D，Chriszt J K.40th SAMPE Symp.1995，27
8 Pater R H.36th SAMPE Symp.1991，78
9 Bowles K J.SAMPE Q，1993，24（2）：49
10 Bowles K J.SAMPE Q，1993，24（1）：23
11 Bowles K J.SAMPE Q，1992，23（3）：2
12 Stenzenberger H d.Polyimides，Chapter 4：1990
13 Johnston J C.J Sci，Polym Polym Chem，1990，41：2175
14 Lee Y D，ting M I.J Appl Polym Sci，1990，41：2177
15 Pater R H.Polym Eng Sci，1991，31（1）：20
16 Chen X B. Fu Y，et al.ICCM-11，Austerlia 1997
17 陈祥宝等．纤维复合材料，1997，14（4）：25
18 陈祥宝等．高分子材料，1997，4（4）：38
19 陈祥宝等．航空制造工程，1993，15（6）：13
20 陈祥宝等．纤维复合材料，1998，15（1）：7
21 Delaney E，Riel F，et al.SAMPE J，1992，28（1）：31
22 Fu Y，Chen X B.Proceeding of China-Japan Seminar on Advanced Aromatic Polymers，1996，186
23 S.C.Lin and Eli M.Pearce，High performance Thermosets，Hanser/Gardner Publications，Inc.，New York（1994）
24 中国航空工业总公司航空材料研究院．90年代的材料科学与材料工程．北京：航空工业出版社，1992
25 陈祥宝．航空制造工程，Vol.183，（1998）3
26 陈祥宝．聚合物基复合材料手册．北京：化学工业出版社，2004
27 陈祥宝．工程复合材料．北京：化学工业出版社，2004
28 过梅丽．高聚物与复合材料的动态力学热分析．北京：化学工业出版社，2002
29 R.F.Wegman and T.R.Tullos. SAMPE Journal，Vol.29，No.4－6，1993
30 殷荣忠．酚醛树脂及其应用．北京：化学工业出版社，1990
31 山岸忠明．热固性树脂.1994，15（3）：27
32 任国钢．新一代酚醛树脂及其复合材料．中国玻璃钢工业协会
33 江璐霞，张菊花，蒋启泰等．耐热聚合物．成都：成都科技大学出版社，1990
34 裴顶峰．四川联合大学博士论文，1996
35 鲁在君．四川联合大学硕士论文，1995
36 亢雅军等．玻璃钢/复合材料，1996，（2）：43
37 葛西正美．强化.1995，37（10）：18
38 平野武宏等．强化.1995，37（10）：34
39 焦扬声等．绝缘材料通讯，1993，（6）：1
40 裴顶峰等．化工新型材料，1994，（10）：12
41 王丽川．高分子材料，993，56（2）：49
42 卞觉新．化工新型材料，1991，19（3）：21
43 黄汉生．化工新型材料，1991，16（2）：33
44 王世忠．绝缘材料通讯，1995，（1）：1
45 Mtsumoto A.，et al.J.Appl Polym.Sci，1992，44：1547
46 Carey J G.，et al.Polym.，1992，333：838
47 Matsumoto A.J Appl Polym.Sci，1992，44：205
48 裴顶峰等．高分子材料科学与工程，1997，13（3）：40
49 鲁在君等．工程塑料应用，1995，（2）：1
50 Xin Ning.，et al.J.Appl Polym.Sci，1994，32（6）：1121
51 邹盛欧编译．化工新材料，1996，（3）：26
52 US Patent 4002599，1977
53 Fornes RE，et al.Polym prepr，1991，（2）：40
54 Pyun，E Sung CSP.Macromolecules，1991，（24）：855
55 陈平，韩丽洁．热固性树脂，1996，（2）：42
56 孙以实，杨卫．热固性树脂，1990，（3）：1
57 鲁红兵，付增力．清华大学学报，1990（5）：22
58 张秀娟．粘接.1992，（5）：11
59 32Gilert A H，Bucknall C B，Makrojol Symp，1991，45：289
60 Benntt G S，et al.Polymer，1991，9：1633
61 王惠民，益小苏．固热性树脂，1992，（4）：35
62 张凤翻．材料工程，1995，（5）：3
63 姚康德，刘静．热固性树脂，1992，（3）：52
64 孙勤良编译．热固性树脂，1990，（4）：48
65 刘润山．高分子材料科学与工程，1991，（5）：8
66 刘润山．复合材料学报，1990，（4）：30
67 Olesen K A，Falabella R and Buyny R A.International SAMPE Symposium.1992，37：705
68 陈汝祥．化工进展，1992，（11）：21
69 Thomas M D.，Polym Eng.and Science.1992，32（6）：409
70 梁国正，顾嫒娟．双马来酰胺树脂．北京：化学工业出版社，1997
71 蓝立文，梁国正．高分子材料，1996，（2）：45
72 黄发荣，焦扬声．玻璃钢/复合材料，1992，（2）：32
73 Jack D B，Glenn E Cchang.International SAMPE Symposium.1993，38：357
74 Lavery D.International SAMPE Symposium，1995，40：362
75 Chattha M S. J Apll Polym Sci.1990，40：411
76 Reyx D.Macromol.Chem.phys.1995，196：775
77 Varmal K，Gupa S P.Angew Makromol.Chem.1991，184：7
78 白永平，魏月贞．96全国复合材料会议论文集．北京：北京航空航天大学出版社，1996
79 黄发荣，焦扬声，祖志城．功能高分子学报，1994，7（1）：47
80 Kingfu L.Polymer.1996，37（21）：4729
81 Hayashi S，Sugimori M.International SAMPE Symposium.1995，40：621
82 Jack D B，Glemn E C Chang.International SAMPE Symposium.1990，35：994
83 Rice B P，Kim R Y.International SAMPE Symposium.1990，35：455
84 Wilkinsin S P.Kim R Y.International SAMPE Symposium.1991，36：482
85 杨利．热塑性树脂增韧双马来酰亚胺树脂体系的研究：［学位论文］．西安：西北工业大学，1994
86 张宝艳，李萍，陈祥宝．玻璃钢/复合材料.1997，5：31

87 张宝艳，李萍，陈祥宝．玻璃钢/复合材料．1998，(2)：1
88 Tisaka S.J Apll Polym Sci.1993，47：1439
89 Patel H S，Shan V J..J Polymeric Mater.1995，28：151
90 Patel H S，Shan V J..J Polymeric Mater.1996，8：223
91 Patel H S，Patel N P..Polym & PolymComposite.1996，4 (3)：251
92 Hamertan I..High Perform Polym.1996，8：83
93 Gawin I..International SAMPE Symposium.1990，35：443
94 Dao B，Hawthorne D G，Hodgkin J H..High Perform Polym Polym.1996，8：243
95 Wood P A，Lyle G D..International SAMPE Symposium.1991，36：1355
96 Savgio F，Borovac L，Vallance M..International SAMPE Symposium.1993，38：406
97 蓝立文，顾媛娟．复合材料学报，1995，12 (3)：1
98 Enoki T，Takeda T..High Perform Polym.1995，7：389
99 Enoki T，Takeda T..High Perform Polym.1994，6：385
100 Barrett K A，Fu B，Wang A..International SAMPE Symposium.1990，35：1007
101 曹正华．96全国复合材料会议文集．北京：北京航空航天大学出版社，1996
102 郝建伟．96全国复合材料会议文集．北京：北京航空航天大学出版社，1996
103 宋跃强，江露霞．绝缘材料通讯，1993，(2)：1
104 周重光，贝小来，周长忍．高分子学报，1991，(1)：26
105 岑渾．化工新型材料，1994，(11)：33
106 闫福胜等．工程塑料应用，1996.24 (6)：11
107 蓝立文．纤维复合材料，1996，(3)
108 包建文等．热固性树脂，1998，13 (1)：18
109 Shiow-ching Lin，Elim penroe，High Performance Thermosets．New York：Hanser pulisher，1994．68
110 Fyfe C A，et al.Macromolecules，1992，25：6289
111 Barton J M，et al.Poly Bulletin.1991，25：475
112 OSEI-OWUSU A，et al.Polym Eng and Sci.1992，32 (8)：535
113 OSEI-OWUSU A，et al.Polym Eng and Sci.1991，31 (22)：1604
114 OSEI-OWUSU A，et al.Polym Mater Sci Eng..1991，65：304
115 Shimp D A，et al.37th International SAMPE Symposium.March 9～12，1992
116 ZHIMING ZHOU (University of Leeds)．WO 95/07309：1993
117 Marie－Florence Grenier－Lousalot，et al．Eur Polym J．1995，31 (11)：1139
118 MORIO GAKU，Polym.Mater.Sci.Eng.1994，71：621
119 包建文，陈祥宝．材料工程，1998，(3)：7
120 包建文．航空制造工程，1998，(8)：3
121 潘玉良等．热固性树脂，1998，13 (1)：32
122 Ian Hamerton，et al.Polym Mater Sci Eng.1994，71：807
123 Fyfe C A，et al．J of Polym Sci：Polym Chem．1995，33：1191
124 Shimp D A，et al.35th International SAMPE Symposium.April 2～5，1990.1045
125 何春林．航空材料学报，1996，16 (4)：54
126 Yang P C，et al.35th International SAMPE Symposium．April 2～5，1990，1131
127 Sung Chul Kim，et al.6th SPSJ Internat Polym Conf.1997：46．(preprints)
128 张凤翻．航空工业用热固性树脂基体的研究进展，1995 (内部资料)
129 Almen G，et al.35th International SAMPE Symposium．April 2～5，1990，408
130 Bao Jianwen，et al．First Asian－Australasian Conf on Comp Mat 7～9 Oct，1998 (to be published)

第4篇

纺织复合材料

主 编 丁 辛

编 写 丁 辛 易洪雷 顾伯洪

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

第1章 概 述

纺织复合材料是纤维增强复合材料的另一种形式，一种高级的形式，它是由增强纤维通过纺织加工方法获得二维或三维形式的纺织增强结构，再与基体材料复合而成。在各种类型的复合材料中，纺织复合材料由于其所特有的结构形式和性能特征而占有重要的地位。

本篇以概述、纺织结构及其性能、纺织复合材料的制备技术、纺织复合材料的力学性能分析和纺织复合材料的应用等5章的篇幅，比较全面地介绍了纺织复合材料的基本知识，以及纺织复合材料的特点、适用范围和应用前景等。

1 纺织复合材料的概念

广义而言，任何由增强纤维所组成的纱线、织物等形式的纺织结构和基体材料结合而成的复合材料均可称之为纺织复合材料（textile composites）。然而，为了明确纺织复合材料的定义，人们倾向于将以纺织加工方法使一维形式的纤维（或纱线）加工成的二维或三维形式的纤维集合体（该种类型的纤维集合体在纺织领域称之为织物）、并以此作为增强结构的复合材料定义为纺织复合材料。纤维集合体中增强纤维的排列和分布取决于纺织加工的方式。另外，根据基体材料性能的不同，纺织复合材料可以是刚性的，也可以是柔性的。基体材料产品中能保持较佳柔性的，如汽车轮胎、充气救生筏、建筑膜结构、重型输送带等，是柔性纺织复合材料的典型例子。这类产品在使用中通常仅承受拉伸应力，增强纤维所组成的纺织结构起到改善材料拉伸性能和保持产品尺寸稳定性的作用。对于刚性纺织复合材料，如容器、罩壳、管道等纤维增强塑料产品，基体材料呈刚性。这类产品大多数形式为壳体，除承受拉伸应力外，在使用过程中还承受其他类型的复杂应力，纺织结构在这类复合材料中起多方向增强的作用。

纺织结构复合材料（textile structural composites）隶属于刚性纺织复合材料，一般指以梁、柱或框架形式出现的纺织复合材料，其作用是承受结构的主应力或次应力。纺织结构复合材料通常有下列的特征：如使用高性能的增强纤维、具有高的纤维体积分数（也称为纤维体积含量）、增强纤维的分布与复合材料在使用中的受力方向和大小相匹配。另外，在纺织结构复合材料中，增强纤维均通过不同的纺织加工方式以实现二维或三维形式的交织，使增强结构具有优异的整体性能。

2 纺织预成形件

航空和航天业的发展促进了纺织复合材料的研究，使纺织技术在先进材料领域的应用潜能逐渐地被挖掘出来。通过纺织的方法，将纤维束按照一定的交织规律加工成二维或三维形式的纺织结构，使之成为柔性的、具有一定外形和内部结构的纤维集合体，称之为纺织预成形件●（或简称为预型件）。根据不同的纺织加工方法，例如机织（weaving）、针织（knitting）、编织（braiding）和非织造（non-woven）等，纺织预成形件中的纤维取向和交织方式具有完全不同的特征，导致其所体现出的性能存在着明显的差异。为此，采用不同纺织预成形件增强所得的纺织复合材料，通常在其名称前标以纺织方法，以示区别，如：机织复合材料、针织复合材料、编织复合材料等等。

根据纺织结构的几何特征，纺织复合材料有二维纺织复合材料和和三维纺织复合材料两种形式。

由于纤维的交织或缠结所具有的三维特征形态，因此任何严格意义上的二维纺织结构是不存在的。但从宏观意义而言，若纺织结构在面内的两个正交方向上（如：矩形的长度和宽度方向，圆形的轴向和周向）的尺寸远大于其在厚度方向上的尺寸，则可将其定义为二维纺织结构，以此为增强形式所获得的复合材料称为二维纺织复合材料。日常生活中所见到的各类纺织品通常属于二维纺织结构。

忽略在厚度方向上的结构组成，二维纺织结构中，由纤维通过加捻或合并组成的纱线（亦称为纤维束）在平面内相互交织。根据不同的纺织加工方法，纱线在平面内的交织方式和取向存在着多种形式。对于机织结构，取向分别为0°和90°的经纬两组纱线相互交织，形成稳定的二维结构；对于针织结构，纱线之间在经向或纬向以成圈的方式相互嵌套，构成针织物；对于编织结构，纱线之间按照与织物轴向偏移一定角度的取向相互编结交织而成；而对于以非织造方法加工而成的织物，纤维通常以散纤维的状态分布在平面内的各个方向上，通过机械或粘结的方法固结成织物，面内准各向同性是该类织物的特征。

对于三维纺织结构而言，厚度方向（z 向）上的尺寸和纤维交织形式不可忽略。在厚度方向上引入纱线而形成立体的纤维交织结构，从而获得优秀的结构整体性，是三维纺织结构的特点。类似于二维纺织结构，不同纺织方法所获得的三维纺织结构也具有鲜明的纺织加工特征。同时，引入 z 向纤维的方式也有很大的区别，如三维机织结构通过接结经纱（或纬纱）引入 z 向纤维，三维针织结构通过线圈嵌套的方法将多层平面结构结合在一起，而三维编织结构则通过编织纱的三维空间运动而获得。根据基本的织物结构特征，三维纺织复合材料也可划分为三维机织复合材料、三维针织复合材料、三维编织复合材料等类别，各种类型的材料所体现出的性能也因纤维交织方式的不同而各具特点。根据产品的性能要求，设计人员可选择不同形式的三维纺织结构作为预型件，以设计出符合使用要求的纺织复合材料。

1985～1997年，以美国NASA为首的研究部门通过ATC计划（Advanced Composite Technology Program），全面评价了机织、编织、针织和缝制等纺织加工方法在制造飞机零部件用复合材料的可行性，并通过该计划和其他相关的研究，开发了一大批各种不同拎型的三维复合材料构件，充分显示了三维纺织预成形技术在先进复合材料制造方面的应用潜力。

3 纺织复合材料的性能特征

在纺织复合材料得到广泛认识之前，复合材料产品有短纤维增强和连续长丝（纤维束）增强两种形式。短纤维增强复合材料是由短纤维和基体材料混合后借助于成形模具获得产品的最终形状，而连续长丝增强复合材料则通过拉挤、缠绕或铺设等工艺成形。不论短纤维增强还是连续长丝增强复合材料，增强纤维之间未能有效地缠结，仅靠基体材料将其相互黏结，因此这类复合材料在力学性能方面的缺陷是十分明显的，如低的横向（垂直于纤维排列方向）拉伸强度和刚

● 纺织预成形件源于英文 textile preform，有“纺织预型件”和“纺织预制件”两种不同的译法。作者认为 preform 在这里应为预成形的意思，将 textile preform 译成“纺织预成形件”更符合原文的定义。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

度、低的抗压缩性能以及低的抗冲击性能等。此外，该类复合材料对钻孔或衔接所引起的应力集中也非常敏感。

二维纺织结构在复合材料中的应用大大改善了材料的面内性能。通过纺织成形方法，将增强纤维加工成二维形式的纺织结构，如各种类型的平面织物，使纤维束按照一定的规律在平面内相互交织和缠结，从而提高了纤维束之间的抱合力。近年来，以二维纺织结构为增强形式的复合材料获得了愈来愈广泛的应用，许多复杂形状的复合材料都可以建立在二维纺织结构的基础上制造而成，且材料的性能大大地优于以短纤维增强、连续长丝缠绕或拉挤成形的复合材料。二维纺织结构作为增强体，不仅提高了复合材料的面内特性，还改善了材料的抗冲击性能。

然而，以二维纺织结构为增强形式的复合材料，通常不是材料的最终形式，而是通过一些传统的加工方法（如铺层或缠绕）制成最终产品。这类加工方法的缺点之一是导致过高的加工成本。对于铺层而言，需要相当数量有经验的操作人员，通过手工的方法，对二维材料进行剪裁、铺层、固化，再经过机械加工，才能获得所要求的构件。例如加工某些飞机构件时，需手工剪裁和铺设 60 多层的碳纤维/环氧预浸料。而加工船的壳体时，铺设的层数甚至超过 100 层。虽然可以采用机械或半自动的加工设备来减轻手工操作的强度，但这些加工设备相当昂贵，且通用性较差，仅适用于简单形状的构件。

对于形状复杂的构件，用二维材料加工则所需的成本更高。这是因为预浸料的悬垂性较差，难以通过模具来获得复杂的形状，必须通过如共固化、胶粘或机械连接等方法，将形状简单的构件组合起来。例如用复合材料制造机翼，则必须将多种形状的、通过铺层而获得的部件（如筋、肋和蒙皮等）组合起来而成，由此导致过高的加工费用，以至工业界至今仍大量使用铝合金等传统的金属材料。

二维纺织结构通常采用铺层的方式获得复合材料产品，因此这是一种层板结构的复合材料。由于层与层之间缺乏有效的纤维增强，在材料的厚度方向上的力学性能不得不依赖于性能较低的基体材料和纤维与基体间的界面，导致在该方向上非常低的材料性能，如图 4.1-1 所示。从图中可以看出，层板结构材料在厚度方向上的性能通常不到其面内性能的 10%。因此，由二维材料经铺设而成的层板结构复合材料不宜使用在 z 向有较高性能要求的场合。

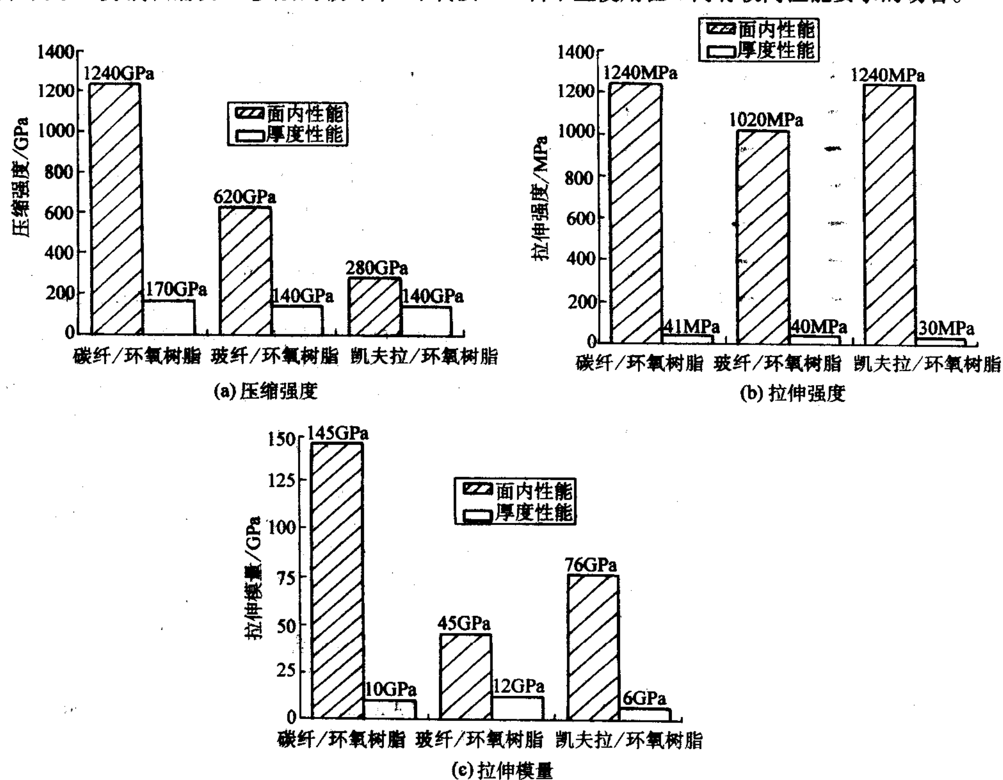


图 4.1-1　层板结构材料面内和厚度方向的性能比较

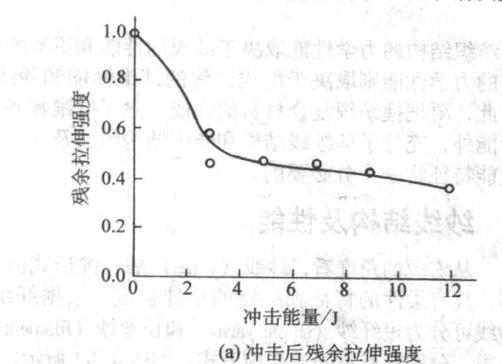
层板结构复合材料的另一弱点是低的抗冲击性能和损伤容限。受到低速冲击后，由于弱的层间强度，材料对于冲击损伤的敏感性大大增加了。这种性能所导致的结果对于飞机结构材料而言有时是致命的，例如飞机检修时工具的不慎失落、飞行过程中飞鸟的撞击、冰雹或石子的打击等，都将使材料的性能受到难以估量的损失。对于舰船的壳体材料，同样也有此类问题。当舰船在航行中与漂流物碰撞或在靠岸时与码头的接触，都有可能造成材料的损伤，从而导致水密性能或结构整体性能的降低。这种损伤有时是难以察觉的，特别是当撞击是发生在水线以下的位置时更是如此。

层板材料的冲击损伤将降低材料的拉伸、压缩、弯曲和疲劳性能。图 4.1-2 为碳纤/环氧层板材料在冲击后的性能变化情况。随着冲击能量的增加，材料的机械强度急剧下降。即使相当轻的撞击，也将导致材料性能的恶化。考虑到这种意外撞击所导致材料性能的下降，在结构设计时常采用较高的安全系数。这难免增加了加工成本、构件的体积和重量。但即使如此，在很多情况下对构件使用性能的提高也非常有限。

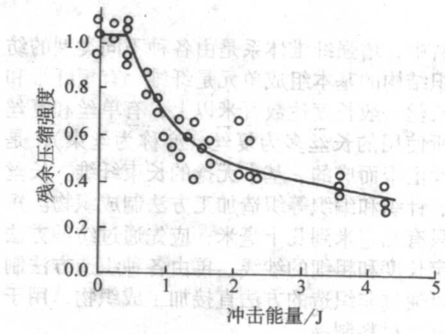
为了克服层板结构复合材料在加工成本、层间性能及损伤容限等方面的不足之处，从 20 世纪 60 年代末期起，出现了多种形式的、以三维纺织预成形件为增强结构的复合材料。航天和航空工业是推动三维纺织复合材料发展的主要力量，希望能以该类材料作为主承力或次承力构件，取代传统的金属材料。随后，造船、建筑及汽车工业等也对开发三维纺织复合材料产生了浓厚的兴趣。

最早应用于三维纺织预成形件的加工技术是编织。应用

三维编织的碳-碳材料取代耐高温合金，制成火箭发动机的部件，使重量降低了30%～50%。图4.1-3为现代火箭发动机的喷管部分，就是通过三维编织的方法加工而成。在当时虽然仅有数量十分有限的应用实例，但是展示了三维编织复合材料在制造复杂造型构件方面的优势。不久后，由三维机织方法制造的碳-碳材料喷气式飞机的制动件也问世了，该材料取代了耐高温合金，体现出良好的耐久性和低的热变形性能。



(a) 冲击后残余拉伸强度



(b) 冲击后残余压缩强度

图 4.1-2 冲击能量对层板结构复合材料性能的影响

图 4.1-3 三维编织预成形件制成的火箭发动机喷管

三维纺织预成形技术的发展为克服层板结构复合材料层间性能低的弱点提供了十分有效的措施。三维纺织预成形件是一种由纤维束在三维空间按照一定规律相互交织而成的纤维增强体系，贯穿空间各个方向的纤维提供了增强结构的整体性和结构稳定性，彻底克服了层板结构复合材料层间剪切和分层的现象，并使材料具有显著的抵抗应力集中、冲击损伤和裂纹扩展的能力。

众所周知，复合材料构件的力学性能不仅取决于增强纤维的取向和分布，还和构件的几何形状关系密切。在保证性能的基础上，在材料的结构设计时应尽可能地减少构件的壁厚，或采用诸如蜂窝形式的稳定结构，从而降低构件的重量。由于纺织增强结构具有柔性、纤维取向可控制性和几何形状可实现性的特征，因此可根据构件承受载荷的情况，给出符合要求的纤维取向、分布以及几何形状的纺织预成形件，如工字形、T字形等形状的空心梁或薄壁管、以及蜂窝型、空间多向型等复杂形状构件，使纤维增强形式不仅能满足所要求的细观结构，而且有可能实现纺织复合材料净型(near-net-shape)加工的可能性。

编写：丁 辛（东华大学）

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

第 2 章　纺织结构及其性能

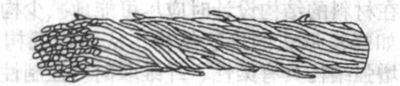
纺织复合材料中，增强纤维体系是由各种不同类型的纺织结构组成。纺织结构的基本组成单元是纤维，有短纤维和长丝两种形式。长丝一般长度达数百米以上，有单丝和复丝两种。复合材料所使用的长丝多为复丝（亦称为丝束），是由多至上万根单丝汇聚而成的、基本无捻的长束纤维。长丝可直接通过机织、针织和编织等织造加工方法制成织物。短纤维的长度一般只有几毫米到几十毫米，应先通过纺纱方法将纤维汇聚成一定长度和粗细的纱线，再由各种织造方法制成织物。纤维亦可通过非织造的方法直接加工成织物，用于受力要求较低的复合材料制品。

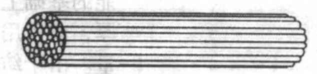
从宏观的角度出发，通常意义上的织物多属于二维结构，与其面积相比，厚度一般忽略不计，因此在性能分析和产品设计中，纤维的取向和排列仅限定在平面内。二维结构的织物通过叠层，可加工层板结构的复合材料。为了克服层板结构复合材料层间性能差的弱点，在传统二维结构的基础上引入厚度方向上的纤维，构成三维纺织结构，以其作为增强结构来提高纺织复合材料的整体性能。

纺织复合材料的力学性能将在很大程度上取决于各种类型的纺织增强结构，与纺织结构力学性能有着密切的联系。而纺织结构的力学性能取决于纱线的性能和织物的结构，纱线的力学性能则取决于组成纱线的纤维性能和纱线的结构。因此，要把握纺织复合材料的性能，除了纤维和基体材料的性能外，充分了解纱线结构和纺织结构组成及其所体现出的性能特征将是十分必要的。

1　纱线结构及性能

从宏观的角度看，纱线（yarns）是一维形式的纤维集合体，具有柔性的特征和一定的拉伸强度。根据纤维的形式，纱线可分为短纤纱（staple yarns）和长丝纱（filament yarns）两大类，分别具有不同的结构形式，如图 4.2-1 所示。短纤纱是由一定长度（例如 30～60 mm）的短纤维经梳理、并合、牵伸和加捻纺制而成。大多数的天然纤维是短纤维。长丝纱中的纤维在长度方向上是连续的，通常由纺丝机直接纺制而成，同时确定了纱中的纤维根数和单纤维细度。长丝纱亦称为连续长丝（continuous filaments），有加捻和无捻两种形式。在复合材料领域，通常将无捻（或弱捻）的、较多根纤维组成的连续长丝称为粗纱（rovings）。在本文中，若无特殊强调，将统一使用“纱线”来称呼一维形式的纤维集合体。


(a) 短纤纱


(b) 无捻长丝纱

(c) 加捻长丝纱

图 4.2-1　典型纱线结构

1.1　纱线的细度

细度是纱线的重要指标。细度不同，纱线的物理力学性能就不同。由于纱线截面形状不规则且易变形，以直径来表示纱线细度误差较大。因此，广泛采用与纱线截面积成比例的纱线细度指标。例如：号数（tex）和纤度（denier），二者均表示单位长度的纱线（或纤维）在标准气候条件下（20℃，65%RH）所具有的重量。以往，短纤纱多采用前者来表示细度，长丝纱多采用后者。现在，作为纱线细度的国际单位，号数（tex）得到普遍的使用。

纱线的号数定义为 1 000 m 长的纱线在标准气候条件下的质量克数。纱线的号数属于定长制，纱线越粗，号数越大。纱线的号数可表示为：

$$N_t = \frac{G}{L} \times 1\,000 \tag{4.2-1}$$

式中，N_t 为号数，tex；G 为质量，g；L 为长度，m。

纱线的纤度定义为 9 000 m 长的纱线在标准气候条件下的质量克数。纱线的纤度亦属于定长制，纱线越粗，纤度越大。纱线的纤度可表示为：

$$D = \frac{G}{L} \times 9\,000 \tag{4.2-2}$$

式中，D 为纤度，D；G 为质量，g；L 为长度，m。

纱线的号数和纤度之间的关系可用下式表示，即：

$$D = 9 \times N_t \tag{4.2-3}$$

有时，人们习惯用纱线中的纤维根数来间接表示纱线的细度，例如 12 K 表示丝束截面上具有 12 000 根纤维。另外，纱线的细度也有采用定重制的表示方法，即用单位重量的纱线长度来表示纱线的细度，例如支数。支数越高，纱线越细。

1.2　纱线的捻度

通过加捻赋予纱线一定的捻度，可使组成纱线的纤维之间具有足够的摩擦力，在承受拉伸载荷时以克服纤维间的相互滑移。短纤纱在纺制过程中要赋予其足够的捻度，否则无法将相互分离且不连续的纤维纺制成形式上连续的纱线，并能承受沿纱线轴向的拉伸载荷。对于长丝纱，由于纤维是连续的，加捻并不是改善长丝纱强度的手段，事实上加捻倒有可能降低其拉伸性能，而且增加了基体对纤维浸渍的难度。因此，当用作制造复合材料时，长丝纱通常是不加捻的。但是为了提高长丝纱的集束性和耐摩擦能力，使纺织预成形件的加工能顺利进行，长丝纱也有施加少量捻度的情况，例如 4～5 捻/10 cm。加捻虽然不能有效地提高长丝纱轴向的拉伸性能，但对改善纱线径向的力学性能却有着明显的作用。

经加捻，纱线中的纤维将呈螺旋线的形状围绕着纱线的轴线，与纱线的轴向形成一定的角度，这个角度 α 在纱线的表面达到最大值：

$$\alpha = \text{aretan}\ [\pi\ (D-d)\ T] \tag{4.2-4}$$

式中，D 为纱线直径，mm；d 为纤维直径，mm；T 为纱线的捻度，捻/mm。

式（4.2-4）表明，随着加捻程度的增加，纱线的直径将减小。在加捻过程中，纱线外层纤维受到的张力较内层纤维大，有向内层转移的趋势，产生较大的向心压力，使纱线的许多物理力学性能都发生变化，如纱线的结构紧密度增加、直径减小、纤维间摩擦力增加、承受拉伸载荷的能力提高等。纱线结构紧密度的增加，还意味着在复合材料制备过程中增加了基体浸渍的困难。纱线结构紧密度可用纤维填充因子（fiber packing factor）表示，即纱线中纤维的体积占纱线整体体积的百分数。表 4.2-1 列出了一些典型纱线结构对

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

纤维填充因子的影响。

表 4.2-1 不同纱线结构的纤维填充因子

纱线结构	纤维填充因子 κ/%
单丝	1.00
长丝纱（复丝）	
无捻纱	0.25
弱捻纱	0.30
中捻纱	0.60
强捻纱	0.90
变形纱	0.33
短纤纱	
一般捻度	0.33
强捻度	0.60

若认为纱线是一维的预型件，则纤维填充因子 κ 等同于纤维体积分数（fiber volume fraction，有时也称为纤维体积含量）。设纱线横截面上的纤维根数为 n，根据式（4.2-4），有

$$V_f = \frac{nd^2}{D^2} = n\left(1+\frac{\tan\alpha}{\pi dT}\right)^{-2} \tag{4.2-5}$$

由于纱线的性能取决于纤维的性能和纱线的结构，而纱线的结构因加捻而改变，因此加捻必然影响纤维的性能对纱线性能的转化效率。由于加捻的作用，纤维将围绕着纱线的轴心呈螺旋状排列，使纤维的取向偏离纱线的轴向，偏离的角度取决于单位长度内纱线的加捻次数和纤维离纱线轴心的距离。若纤维的取向与纱线轴线不一致，则当纱线受到拉伸时，纤维的拉伸性能无法完全体现出来，造成纤维到纱线的性能转化效率降低。

1.3 纱线的拉伸性能

假设加捻后纱线中的纤维呈理想的螺旋线结构且忽略拉伸过程纱线的径向变形，可推导出纱线和纤维在拉伸过程中所体现出的性能关系。

由图 4.2-2 所示的纱线几何结构，当纱线受到拉伸时，轴向应变为

$$\varepsilon_y = \Delta h / h \tag{4.2-6}$$

式中，ε_y 为纱线的轴向应变；Δh 为在 1 个捻回中纱线长度 h 的增量。

在纱线中位于半径 r 处的纤维产生了相应的变形 Δl。由图 4.2-2 可得：

$$l^2 = h^2 + 4\pi^2 r^2 \tag{4.2-7}$$

微分后，得

$$2l\mathrm{d}l = 2h\mathrm{d}h \tag{4.2-8}$$

$$\mathrm{d}l/\mathrm{d}h = h/l \tag{4.2-9}$$

则，纤维的应变 ε_f 为

$$\varepsilon_f = \frac{\Delta l}{l} = \frac{1}{l}\left(\frac{\mathrm{d}l}{\mathrm{d}h}\right)\Delta h = \frac{h^2}{l^2}\frac{\Delta h}{h} \tag{4.2-10}$$

对式（4.2-10）进行整理后，有

$$\varepsilon_f = \varepsilon_y \cos^2\theta \tag{4.2-11}$$

式（4.2-11）表示了当纱线受到拉伸时，位于纱中不同位置的纤维的拉伸应变。在纱线轴心的纤维（$\theta=0$），拉伸应变与纱线相等；偏离轴心愈远（θ 愈大），纤维的拉伸应变愈小。

若纤维的模量为 E_f，则应力为

$$\sigma_f = E_f \varepsilon_f \tag{4.2-12}$$

如图 4.2-3 所示，距离纱线轴心 r 到 $r+\mathrm{d}r$ 的区域，其

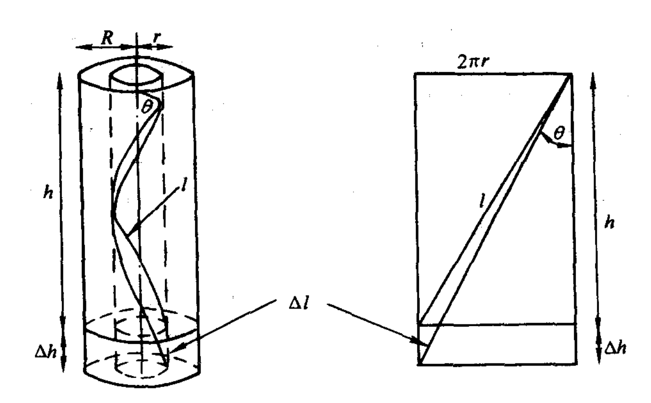


图 4.2-2 拉伸前后纱线的几何结构

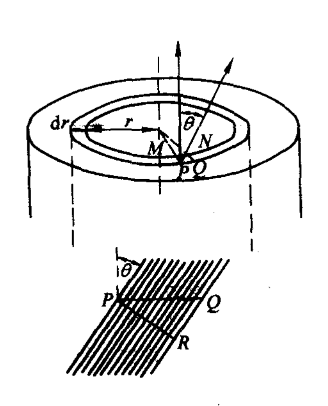


图 4.2-3 纱线截面上给定纤维所在的区域

面积在纤维轴向的投影是

$$\Delta S = 2\pi r \mathrm{d}r\cos\theta$$

设纱线中纤维填充因子为 κ，则该区域中纤维所承受的张力在纱线轴向上的分力为

$$\begin{aligned}\Delta T_y &= E_f\varepsilon_f\ (2\pi r\cdot \mathrm{d}r\cos\theta/\kappa)\ \cos\theta \\ &= (E_f/\kappa)\ 2\pi r\mathrm{d}r\varepsilon_y\cos^4\theta\end{aligned} \tag{4.2-13}$$

那么，纱线的总张力可表示为

$$T_y = \int_0^R (E_f/\kappa)2\pi r\varepsilon_y\cos^4\theta\mathrm{d}r \tag{4.2-14}$$

将 $2\pi r = h\tan\theta$ 代入式（4.2-14），得

$$\begin{aligned}T_y &= (E_f\varepsilon_y/\kappa)\int_0^\alpha h\tan\theta\cos^4\theta(h\sec^2\theta/2\pi)\mathrm{d}\theta \\ &= (\pi R^2 E_f\varepsilon_y/\kappa)\ \cos^2\alpha\end{aligned} \tag{4.2-15}$$

式中，α 为纱线表面纤维的螺旋角。

在张力 T_y 的作用下，纱线截面上所产生的应力为

$$\begin{aligned}\sigma_y &= T_y\kappa/\ (\pi R^2) \\ &= E_f\varepsilon_y\cos^2\alpha\end{aligned} \tag{4.2-16}$$

则，纱线的模量为

$$E_y = E_f\cos^2\alpha \tag{4.2-17}$$

由式（4.2-17）可以看出，经加捻后纱线的模量将低于纤维的模量，也就是说，纤维对纱线的模量转化效率随纱线的加捻而下降。

除了模量以外，纱线的其他性能也会因加捻而发生变化。表 4.2-2 列出了由于加捻程度的不同，纱线结构的变化所导致的纤维强度对纱线强度转化效率的相应变化。

由以上的分析可以得知，加捻虽然可改善纱线的集束性，提高纱线的加工性能，但却使纤维的性能不能完全在纱线上得以体现。换句话说，无捻的纱线可最好地反映纤维的拉伸性能，随着加捻程度的增加，纱线结构对其性能的影响将逐渐削弱纤维拉伸性能的发挥。另外，对于高模量的纤

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

维，由于加捻或其他形式的纱线加工将不可避免地造成纤维的损伤，使纤维到纱线的性能转化效率低于表 4.2-2 所列出的数据。在通常的情况下，由高模量纤维加工的纱线，其模量通常不到纤维模量的 50%。因此，在复合材料应用领域，应尽可能不对纱线施加捻度，使纤维的性能充分予以发挥。在必须对纱线施加捻度的情况下，则应采取有效的措施，以减少纤维性能的损失。

表 4.2-2　不同纱线结构对纤维强度转化效率的影响

纱线结构	强度转化效率/%
单丝	100
长丝纱（复丝）	
无捻纱	98
弱捻纱	95
变形纱	85
短纤纱	
一般捻度	45
强捻度	67

2　纺织结构及性能

绝大多数的纺织品可视为具有柔性的二维结构，但如前所述，这种宏观意义上的二维结构从细观角度而言是不确切的。与严格意义上的二维结构相比，纤维在厚度方向上的分布、卷曲和交织使纺织品的弯曲和悬垂性能存在着明显的差别。然而，为了分析的简便，通常忽略了厚度方向上的细观构造，将纺织品视为二维结构。

根据纤维在平面内的交织形式，常见的二维纺织结构可分为机织、针织、编织和非织等类别，分别有着相应的细观纤维结构和明显不同的力学性能。

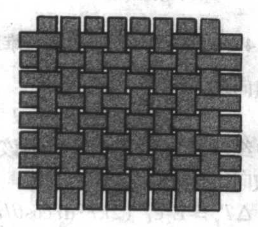
2.1　机织结构

机织结构由两个相互垂直排列的纱线系统、按照一定的规律交织而成。其中，平行于织物布边、纵向排列着的纱线系统称之为经纱；与之相垂直、横向排列着的另一个纱线系统称之为纬纱。

2.1.1　机织物的基本组织

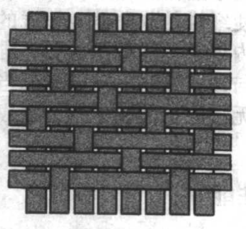
机织物中经纬纱相互交织的规律和形式，称为织物组织。织物组织的种类繁多，图 4.2-4 为常用作复合材料的基本织物组织，即：平纹组织、斜纹组织和缎纹组织。这三种基本织物组织的根本区别在于经纬纱间的交织频率以及纱线轴线保持直线的长度。

平纹组织是最简单的织物组织，如图 4.2-4a 所示。它由两根经纱和两根纬纱组成一个组织循环，经纱和纬纱每隔一根纱线即交错一次。所谓组织循环，就是指组成经纬纱线交织规律的最小组织单元。平纹组织是所有织物组织中经纬向纱线交错次数最多的组织，织物的结构紧密，经纬纱线因交织频繁而相互牢靠握持，从而使平纹织物具有较大的拉伸强度。



(a) 平纹组织

(b) 斜纹组织



(c) 缎纹组织

图 4.2-4　基本机织物组织

斜纹组织中经纬纱各需要至少三根纱线才能构成一个组织循环，如图 4.2-4b 所示。它的特征是在织物的表面呈现出由交织点处的经纱或纬纱组成的斜线图案。在斜纹织物中，经纬纱的交错次数比平纹组织少，因而可增加单位长度内的纱线根数，使织物更加紧密。

缎纹组织中，相邻经纬纱交织点相距较远，其结果是在织物一个表面突出呈现了某个纱线系统（经纱或纬纱）的特征，例如图 4.2-4c 所示的缎纹组织表面突出的是纬纱系统。与平纹和斜纹组织相比，缎纹组织中的经纬纱交织点最少，相互间的握持较弱，从而保持了纱线间的相对移动能力，使织物具有良好的悬垂性。同时，由于纱线因交织所导致的弯曲变形较小，缎纹织物能够较好地保持纱线的拉伸性能。

衡量机织物规格的重要指标是织物的排列密度（简称密度）和紧度。机织物的密度由经向密度和纬向密度来表示，分别指沿织物纬向和经向单位长度内经纱和纬纱的根数。机织物的紧度系指织物中经纬纱线所覆盖的面积与织物面积之比。在计算机织物紧度时，通常使用下列的关系式：

$$C_j = d_j P_j \qquad (4.2\text{-}18)$$

$$C_w = d_w P_w \qquad (4.2\text{-}19)$$

$$C = C_j + C_w - \frac{C_j C_w}{100} \qquad (4.2\text{-}20)$$

式中，C_j、C_w 为织物的经向紧度和纬向紧度，%；d_j、d_w 为经纱、纬纱的投影直径，mm；P_j、P_w 为经向、纬向纱线的密度，根/10 cm；C 为织物的总紧度，%。

2.1.2　机织物的几何结构

机织物是由经纬纱交织而成，而经纬交织必将造成纱线的几何变形，使织物的力学性能与纱线性能相比存在着相当程度的差别。把握织物成形对纱线几何特征的影响，可加深对织物力学行为的理解，了解组成织物的纱线或纤维在外部载荷作用下对织物力学性能的贡献；同时，通过了解织物的几何结构及结构参数之间的关系，将有利于了解织物中的纤维排列、分布以及取向等重要结构特征，为纺织复合材料的性能评价打下基础。

早在 1937 年，Peirce 就提出了经典的平纹织物几何模型，如图 4.2-5 所示。在忽略了所有与作用力有关的参数的前提下，他建立了织物中纱线长度 l、纱线卷曲波高 h、纱线间距 p、纱线取向角 θ 和经纬纱直径之和 D 等参数间的关系：

$$p = (l - D\theta)\cos\theta + D\sin\theta \qquad (4.2\text{-}21)$$

$$h = (l - D\theta)\sin\theta + D(l - \cos\theta) \qquad (4.2\text{-}22)$$

$$D = h_1 + h_2 \qquad (4.2\text{-}23)$$

以上关系式中的下标 1 和 2 分别代表经纱和纬纱（以下同）。确定任意 4 个参数，其余的参数可由以上关系式给出。

Peirce 的模型忽略了纱线的弯曲刚度；另外，除了经纬纱交织部分，纱线在织物中保持直线状态，且模型中纱线的截面为圆形。这些假设使模型具有简单实用的特点，但不可避免地存在着与实际情况的较大差距，例如圆形纱线的截面

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

的假设。为了使模型更接近于实际，后来的研究工作推荐了多种其他形状的纱线截面，如椭圆形、凸透镜形和跑道形等。但是实际上，纱线截面的几何形状随着纱线和织物的结构而变化，很难用统一的形状来概括。另外，纱线的弯曲刚度在相当程度上影响着织物的几何结构，特别是当在纤维的弯曲刚度较大时（如碳纤维）的情况下更是如此。

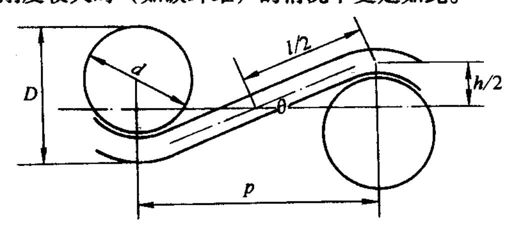


图 4.2-5 平纹织物几何模型

实际上，在织物紧度不是非常高的情况下（在复合材料领域这种情况相当普遍），人们可以回避对纱线截面形状的精确描述而给出织物诸参数间的关系。在考虑到纱线弯曲刚度影响的条件下，采用以下的表达式，可近似地给出机织物诸结构参数间的关系，以满足工程计算上的需要。

$$h/p = (4/3)\sqrt{c} \tag{4.2-24}$$

$$\theta = 106\sqrt{c} \tag{4.2-25}$$

式中，c 为织物中纱线的卷曲率，$c = (l - p)/p$；θ 为纱线取向角，(°)。

以上分析表明，只要已知机织物中纱线的卷曲率，就可以获得织物的其他几何结构参数。因此，在纺织复合材料的工程计算中，可以将纱线的卷曲率作为主要的结构参数，而不必过多地关注织物中纱线的直径或截面的几何形状。

除了使用卷曲率之外，作为工程应用，还可以利用经纬向的纱线密度及纱线直径这两个易于获得的参数来计算织物中纱线的取向角和纤维体积分数。

$$\theta = \arctan\frac{2}{\sqrt{(L/d)^2 - 3}} - \arctan\frac{d}{L} \tag{4.2-26}$$

$$V_f = \frac{\pi}{4}\kappa \times \frac{1/\tan\theta + 2\theta}{(L/d)^2} \tag{4.2-27}$$

式中，L 为经向（或纬向）织物密度的倒数，mm；d 为纱线直径，mm；κ 为纤维填充因子，%。

在织物紧度较高的情况下，经纬纱之间处于挤紧（jamming）的状态，要了解织物的几何结构，应该明确纱线截面形状。在这种情况下，跑道形的截面形状通常能给出简单且实用的答案。根据图 4.2-6 所示的几何结构，有

$$p = \sqrt{B^2 - h^2} + (a - b) \tag{4.2-28}$$

式中，B 为经纬纱截面短轴直径之和，mm，$B = b_1 + b_2$；a 为纱线截面的长轴直径，mm。

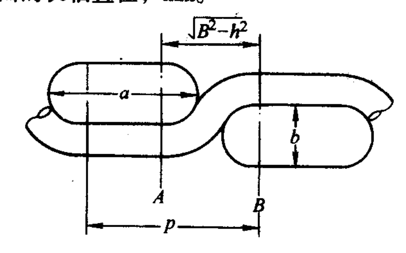


图 4.2-6 挤紧状态下平纹织物的几何模型

在式（4.2-28）中，令：$p' = p - (a - b)$、$h_1 + h_2 = B$，则有

$$\sqrt{1 - \frac{(p'_1)^2}{B^2}} + \sqrt{1 - \frac{(p'_2)^2}{B^2}} = 1 \tag{4.2-29}$$

在织物结构处于挤紧状态的下，若已知一个纱线系统（经纱或纬纱）的排列密度（单位长度内所排列的纱线根数）和纱线的截面尺寸，由式（4.2-29）可计算出与之垂直排列着的另一个纱线系统（纬纱或经纱）的最大的排列密度。

跑道形纱线截面长短轴直径通常由估算获得，在一般情况下，长短轴直径之比可先设定为 1:3，然后再由实验予以验证。对于在复合材料中经常使用的无捻或弱捻纱线，长直径可取相邻纱线的间距，再根据适当的比例确定纱线的短直径。

跑道形纱线截面的假设可以应用到更为复杂的织物组织，只需在平纹组织的基础上加上直线线段就可以描述较长浮点的织物组织，如斜纹或缎纹，如图 4.2-7 所示。

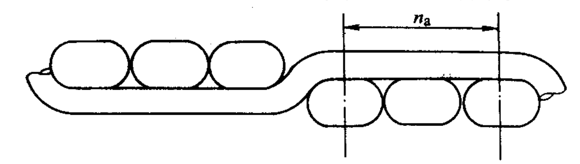


图 4.2-7 非平纹织物的几何模型

2.1.3 机织物的单轴拉伸性能

机织物是平面各向异性材料，纤维的取向分布在经向和纬向，这使得机织物的拉伸性能随着拉伸方向偏离经向（或纬向）的角度而发生变化。不仅机织物的初始模量和断裂伸长随着拉伸方向的不同而发生变化，而且织物变形的机制也大不相同。例如在与经向成 45°方向拉伸下，织物的拉伸模量将取决于其面内的剪切行为；而在经向或纬向拉伸，则拉伸模量几乎与其面内的剪切行为无关。本节所涉及的内容系指沿机织物中纱线方向（经向或纬向）上的拉伸。至于面内其他方向上的拉伸行为，在这里不予以详细讨论。

不论拉伸发生在经向或纬向，以下两个主要因素将在很大程度上影响机织物的拉伸行为，即：经纱和纬纱在拉伸过程中的伸长变形以及经纱和纬纱的卷曲率在拉伸过程中的相互转换。在这两个因素的作用下，机织物的拉伸变形曲线可分为三个部分，如图 4.2-8 所示。在拉伸的初始阶段，拉伸方向上的纱线逐渐伸直，而垂直于该方向上的纱线的弯曲变形逐渐加剧，纱线在伸直和弯曲过程中纤维之间的摩擦作用决定了机织物在该阶段的拉伸曲线形状，织物在此阶段的拉伸模量可认为是体现了纱线克服纤维间摩擦阻力而弯曲的能力。一旦克服了纤维间的摩擦作用，机织物的拉伸模量将降低，此时织物的拉伸作用使受拉伸方向上的纱线继续伸直和垂直于该方向上的纱线进一步弯曲。当受拉方向上的纱线基本伸直后，继续拉伸将引起该方向上纱线的伸长，此时，织物的拉伸行为的实质是在该方向上纱线的拉伸行为。对于无捻纱而言，该阶段机织物的拉伸行为将取决于纤维的拉伸性能。

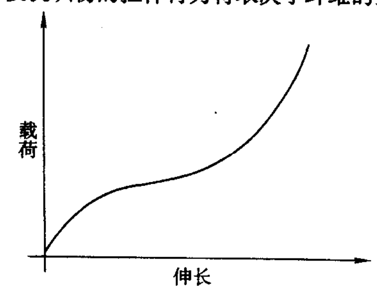


图 4.2-8 典型的机织物拉伸曲线

从机织物的结构不难看出，拉伸将伴随着纱线卷曲率的变化（结构变形）和纱线的拉伸变形。在小变形的条件下，由前者所导致的结构几何变形对机织物的拉伸性能起着主要的影响作用。由前面的分析结果，有

$$h/p = (4/3)\sqrt{c}$$

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

$$l=(1+c)\ p$$

假设纱线不产生拉伸变形，且织物的厚度不变，即 l 和 h 均为常数，有

$$\mathrm{d}(h_1+h_2)=\frac{4}{3}\sqrt{c_1}\mathrm{d}p_1+\frac{2}{3}\cdot\frac{p_1}{\sqrt{c_1}}\mathrm{d}c_1+\frac{4}{3}\sqrt{c_2}\mathrm{d}p_2+\frac{p_2}{\sqrt{c_2}}\mathrm{d}c_2=0$$

$$\mathrm{d}l=(1+c)\ \mathrm{d}p+p\mathrm{d}c=0$$

则有

$$\frac{\mathrm{d}p_2}{\mathrm{d}p_1}=-\frac{1-c_1}{1-c_2}\times\frac{\sqrt{c_2}}{\sqrt{c_1}} \tag{4.2-30}$$

在忽略了纱线拉伸变形的条件下，式（4.2-30）给出了机织物的泊松比。

设织物中经纱根数和纬纱根数分别是 n_1 和 n_2，施加在织物经向和纬向的载荷分别是 f_1 和 f_2，由于经、纬向的伸长可表示为 $n_2\mathrm{d}p_1$ 和 $n_1\mathrm{d}p_2$，假如在拉伸过程中没有能量的损失，则有：

$$f_1n_2\mathrm{d}p_1+f_2n_1\mathrm{d}p_2=0$$

$$\frac{F_1}{F_2}=\frac{1-c_1}{1-c_2}\times\frac{\sqrt{c_2}}{\sqrt{c_1}}\cong\frac{\sqrt{c_2}}{\sqrt{c_1}} \tag{4.2-31}$$

式中，F 为每根纱所受的载荷（$F=f/n$）。

设纬向的载荷保持不变，即 $F_2=$ 常数，在小变形的条件下，式（4.2-31）中的约等号成立，有：

$$(\mathrm{d}F_1)_{F_2=\mathrm{const}}=\frac{1}{2}\times\frac{F_2}{c_1}\left(\frac{\sqrt{c_1}}{\sqrt{c_2}}\mathrm{d}c_2-\frac{\sqrt{c_2}}{\sqrt{c_1}}\mathrm{d}c_1\right)$$

在仅考虑织物在拉伸过程中纱线的几何变形时，织物沿经向的拉伸弹性模量为

$$E'_1=\frac{\mathrm{d}F_1/p_2}{\mathrm{d}p_1/p_1}=\frac{F_2}{2c_1p_2}\left[(1+c_2)\frac{p_1}{p_2}+(1+c_1)\frac{\sqrt{c_2}}{\sqrt{c_1}}\right] \tag{4.2-32}$$

试验表明，在小变形的条件下，式（4.2-32）对织物拉伸模量的估计具有较高的准确性，但计算值总是偏低于试验值。导致二者间差距的主要原因是分析中忽略了纱线在弯曲过程中的能量变化所至。

在大变形的条件下，应该将纱线的拉伸变形考虑在内。当纱线产生拉伸变形时，在线弹性的假设下，有：

$$\mathrm{d}F=K\mathrm{d}l$$

式中，K 为纱线的拉伸弹性系数。

由于

$$l=p\ (1+c)$$

则

$$\mathrm{d}F=K\ (1+c)\ \mathrm{d}p$$

在仅考虑纱线拉伸变形的情况下，沿织物经向的拉伸弹性模量

$$E''_1=\frac{\mathrm{d}F_1/p_2}{\mathrm{d}p_1/p_1}=K\frac{p_1}{p_2}\ (1+c_1) \tag{4.2-33}$$

若既考虑纱线的结构变形，又考虑纱线的拉伸变形，则织物的拉伸模型可由一对并联着的弹簧来代表，则织物沿经向的拉伸弹性模量可由下式给出：

$$E_1=\frac{E'_1E''_1}{E'_1+E''_1} \tag{4.2-34}$$

根据相同的分析方法，也可获得织物沿纬向的拉伸弹性模量。但是对于织物平面内任何方向上的拉伸弹性模量，除了应考虑纱线性能和织物结构之外，还必须了解机织物的面内剪切性能。Kilby 曾研究过该问题，推荐利用下式所表示的关系来计算机织物面内各方向上的拉伸弹性模量。

$$E_\theta=\frac{\cos^4\theta}{E_p}+\left(\frac{1}{G}-\frac{2\sigma_{pt}}{E_p}\right)\sin^2\theta\cos^2\theta+\frac{\sin^4\theta}{E_t} \tag{4.2-35}$$

式中，E_θ 为与经向呈 θ 角的拉伸弹性模量；E_p 为经纱方向上的拉伸弹性模量；E_t 为纬纱方向上的拉伸弹性模量；G 为织物面内的剪切模量；σ_{pt} 为织物的泊松比；θ 为拉伸方向与经向的夹角。

以上的分析表明，若已知纱线的性能和织物的结构，就有可能推导出机织物的拉伸行为。同时也可以看到，机织物的拉伸过程包含了若干复杂的结构和材料的变形机制，从而导致机织物增强复合材料拉伸行为的非线性。

2.1.4 机织物的双轴拉伸性能

在使用中，机织物经常收到双轴向的拉伸。机织物的双轴向拉伸试验常使用专门的测试仪器，当织物试样在一个轴向拉伸时，与之相垂直的另一个方向上，试样在试验装置的握持下或者同时拉伸，或者静止不动（保持原来的尺寸）。织物双轴向拉伸试验的装置原理如图 4.2-9 所示。

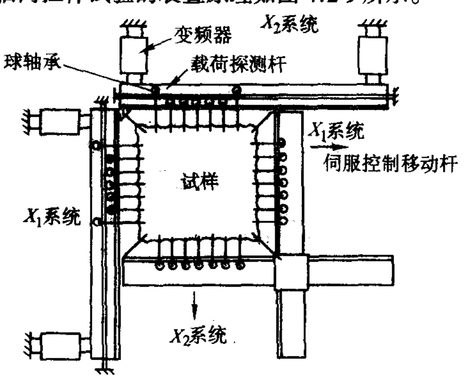


图 4.2-9 织物双轴向拉伸装置示意图

根据图 4.2-10 所示的模型，可以分析机织物的双轴向拉伸性能。图 4.2-10a 为一对交织的经纬纱和相应的坐标轴，其中 X_1 沿经纱方向，X_2 沿纬纱方向，X_3 为织物的厚度方向。若经纬纱的轴线可用折线来简化表示，则拉伸前和拉伸中的织物模型可分别用图 4.2-10b 和图 4.2-10c 表示。假设纱线为完全的柔性体，且纱线直径在织物拉伸变形前后的变化可以忽略不计，有：

$$H_1+H_2=H_{01}+H_{02} \tag{4.2-36}$$

式中，H 为弯折处纱线轴线与交织中点的距离。在本式及随后的关系式中，下标 1 和 2 分别表示经向和纬向，下标 0 代表未发生拉伸变形时的状态。

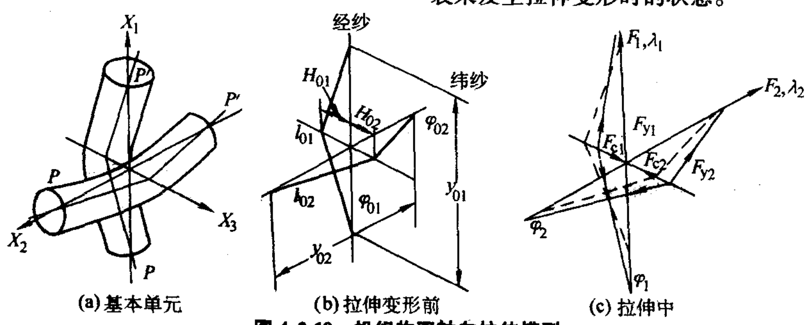


图 4.2-10 机织物双轴向拉伸模型

在交织点处，沿 X_3 方向经纱对纬纱的压力应等于纬纱对经纱的压力，即：

$$F_{c1}=F_{c2} \tag{4.2-37}$$

或

$$2F_{y1}\sin\Phi_1=2F_{y2}\sin\Phi_2 \tag{4.2-38}$$

$$\sin\Phi_i=\frac{2H_i/y_{0i}}{\sqrt{2H_i/y_{0i}+\lambda_i^2}}\quad(i=1,\ 2) \tag{4.2-39}$$

式中，F_c 为经纬纱在交织点处沿 X_3 方向的压力；F_y 为纱线张力；λ_i 为在 i 方向上拉伸变形后试样长度/变形前试样长度（=1+试样拉伸应变）。

由纱线的拉伸试验，可得出纱线张力 F_y 和 λ 之间的关系：

$$F_{yi}=g_i\ (\lambda_{yi})\ (i=1,\ 2) \tag{4.2-40}$$

由式（4.2-37）和式（4.2-38），可得出下列关系式：

$$F_{ci}=g_i\ (\lambda_{yi})\ \frac{4H_i/y_{0i}}{\sqrt{(2H_i/y_{0i})^2+\lambda_i^2}}\quad(i=1,\ 2) \tag{4.2-41}$$

纱线的拉伸变形率

$$\lambda_{yi}=\frac{l_i}{l_{0i}}=\frac{\sqrt{(2H_i/y_{0i})^2+\lambda_i^2}}{\sqrt{(2H_{0i}/y_{0i})^2+1}}\quad(i=1,\ 2) \tag{4.2-42}$$

这样，给定 λ_i 后，就可根据以上诸关系式算出织物中每根纱的受力：

$$F_i=F_{yi}=\frac{F_{yi}\lambda_i}{\sqrt{(2H_i/y_{0i})^2+\lambda_i^2}}\quad(i=1,\ 2) \tag{4.2-43}$$

上述计算方法适用于大变形的场合。若试样拉伸应变较小时（如在10%~20%的范围内），可以采用较为简单的线性方法予以计算。拉伸测试结果表明，机织物拉伸行为为非线性，试样所受的载荷和变形之间的关系可表示为幂率的形式：

$$f_i=C_i\varepsilon_i^n\ (i=1,\ 2) \tag{4.2-44}$$

式中，C_i（$i=1, 2$）为常数。

令 $\varepsilon_i^n=e_i$，则式（4.2-44）成为一线性关系式：

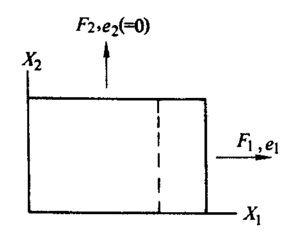
$$f_i=C_ie_i\ (i=1,\ 2) \tag{4.2-45}$$

用矩阵的方式将式（4.2-45）表示为广义虎克定律的形式：

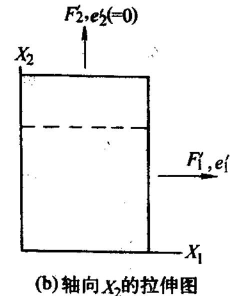
$$\begin{pmatrix}e_1\\e_2\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}s_{11}&s_{12}\\s_{21}&s_{22}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}f_1\\f_2\end{pmatrix} \tag{4.2-46}$$

矩阵中的弹性常数 s_{ij}（$i, j=1, 2$）可以从试样的双向拉伸试验中获得。图4.2-11示意了如何通过试验获取弹性常数的方法。沿织物的经向（X_1）拉伸时，如图4.2-11a所示，可获得相应的一组数据（f_1，f_2，e_1 和 $e_2=0$）；当试样沿织物的纬向（X_2）拉伸时，可获得相应的另一组数据（f'_1，f'_2，$e'_1=0$ 和 e'_2），由此可导出下列四个参数：

$$C_1=f_1/e_1\qquad R_1=f_2/f_1\qquad C_2=f'_2/e'_2\qquad R_2=f'_1/f'_2$$



(a) 轴向X_1的拉伸图



(b) 轴向X_2的拉伸图

图4.2-11 织物双轴向拉伸及变形示意图

随之，四个弹性参数可由以下诸式计算：

$$s_{11}=1/[C_1\ (1-R_1R_2)] \tag{4.2-47}$$

$$s_{22}=1/[C_2\ (1-R_2R_1)] \tag{4.2-48}$$

$$s_{12}=-R_2s_{11} \tag{4.2-49}$$

$$s_{21}=-R_1s_{22} \tag{4.2-50}$$

应当指出的是，应用简单的关系式［式（4.2-44）~式（4.2-50）］可以方便地描述机织物的双轴向拉伸行为；但若要讨论织物的结构和纱线性能对织物双轴向拉伸行为的影响，则必须应用较接近实际的分析式［式（4.2-36）~式（4.2-43）］予以求解。

2.1.5 机织物的剪切性能

在纺织复合材料的加工和使用过程中，除了简单的拉伸变形外，机织物还将受到复杂形式的变形，如剪切变形和悬垂变形。了解并掌握机织物在复杂变形过程中的力学行为，有利于对纺织复合材料的力学性能和加工成形性能的理解。由于机织物在复合材料成形前后的剪切变形机制不完全一致，例如织物的剪切拉伸试验将导致织物在垂直于拉伸方向上的起拱现象，而在成形后的复合材料中，织物的起拱现象将由于基体材料的约束而不再产生。因此，本节所介绍的关于二维机织物在剪切性能方面的内容的目的仅是为了分析机织物的悬垂性能建立背景知识。

由于经纬纱之间并非牢靠地固结，在沿经纬纱方向上的剪切力的作用下，机织物很容易产生如图4.2-12所示的剪切变形。经纬纱间交织角度变化的难易程度直接反映了机织物的剪切刚度，而影响交织角度变化主要因素是经纬纱在交织点处相互转动时的摩擦阻力和弹性阻力。

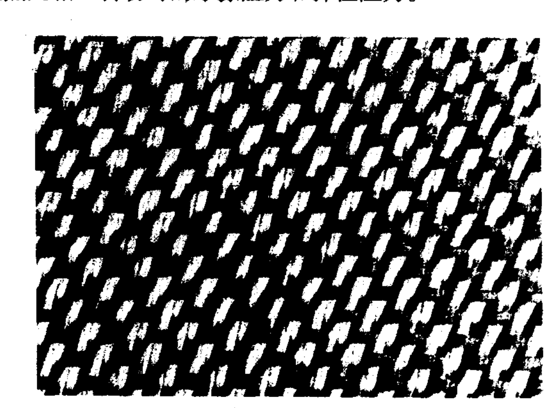


图4.2-12 机织物的剪切变形

从原理角度出发，决定机织物剪切性能的基本参数是导致每一对经纬纱相互转动的扭矩，如图4.2-13所示。当改变纱线的张力时，经纬纱间的压力也随着改变，使得改变经纬纱交织角度的扭矩也产生相应的变化。

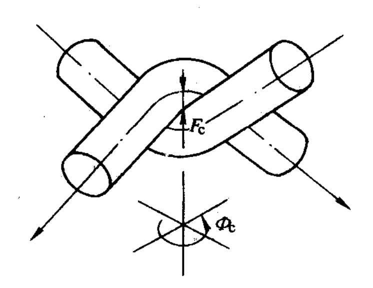


图4.2-13 导致经纬纱相互转动的扭矩

实际上，机织物抗剪切性能的测试原理如图4.2-14所示。织物试样两端分别夹持在 AB 和 DE 处，在 DE 的中点 C 处作用一垂直力 W 以防止织物在剪切试验过程中过早起拱，在 DE 方向上的水平力 F 使试样产生剪切角 θ。

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

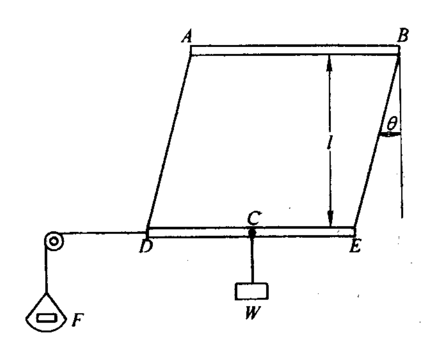


图 4.2-14 织物抗剪切性能测试方法

根据 Treloar 的工作，剪切力 S 可由下式给出：

$$S = F - W\tan\theta \quad (4.2\text{-}51)$$

图 4.2-15 给出了典型的机织物剪切曲线。从 O 点开始，随着剪切力矩 Sl 的变化，试样的剪切角在 B 点和 D 点之间变化，并呈现出明显的滞后现象。超过 B 点或 D 点，试样将产生起拱变形。Cusick 使用了 5 个参数来表示机织物的剪切性能：①在 O 点处的曲线斜率给出试样的初始剪切模量；②曲线上的 A 点或 C 点的曲线斜率给出试样在剪切角为 0° 时的剪切模量；③曲线间的长度 AC 给出试样在剪切角为 0° 时的滞后量；④B 点或 D 点给出的试样在起拱前的最大剪切角；⑤B 点或 D 点给出的试样在起拱前的最大剪应力。

为了研究机织物剪切变形的特征，Cusick 给出了由 1 个质量块、1 个摩擦元件和 2 个弹性元件（弹簧）组成的模型，如图 4.2-16a 所示。在剪切变形开始前的 O 点，2 个弹簧的张力均为 0。当剪切变形开始时，由于载荷 T 的作用，导致了弹簧 1 的伸长，以此模拟机织物在初始阶段的剪切变形，如图 4.2-16b 中的 OA 所示，此时剪切模量为初始剪切模量 E_1。对应于图 4.2-16c 所示的织物结构，该阶段仅在经纬纱交织点间的纱段（如 ab 段）发生剪切变形，而在交织点处不存在经纬纱的相对滑动。继续增加载荷 T 将使摩擦力 F 达到最大值，导致质量块的滑动。一旦滑动产生，弹簧 2 受到载荷 T'（$= T - F$）的作用而开始伸长，此时织物的剪切行为可表示为图 4.2-16b 中的 AB 段。由于弹簧 1 和 2 的并联作用，剪切模量为 $E_1 \cdot E_2 / (E_1 + E_2)$。对应于图 4.2-16c 所示的织物结构，发生了经纬纱间的相对滑动。当载荷达到其最大值 T_m 后（图 4.2-16b 的 B 点），载荷 T 减小，剪切朝相反的方向运动。由于摩擦阻力的作用，质量块在开始时保持不动，弹性恢复仅发生于弹簧 1，剪切行为由平行于 OA 的直线 BC 表示。在该阶段，弹簧 2 的张力为（$T_m - F$）。当载荷 T 下降至（$T_m - 2F$）时，质量块开始向反方向滑动，织物的剪切行为将表示为平行于 AB 的直线 CD 直至载荷达到 $-T_m$。到达 D 点后，剪切又朝着正向进行，最终使织物的剪切行为成为一封闭的直线组合。

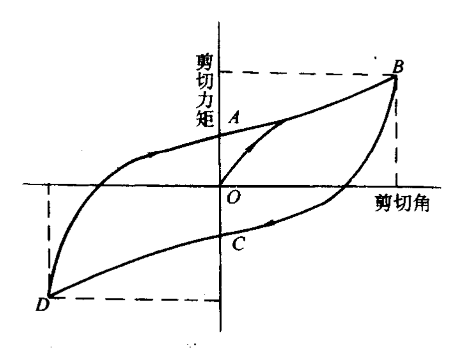
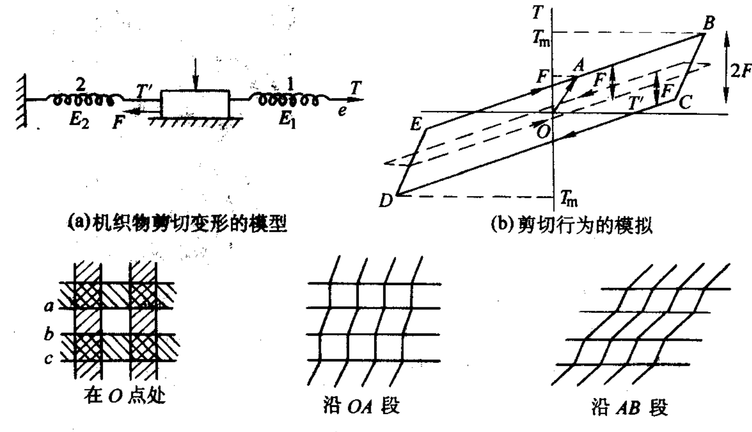


图 4.2-15 典型机织物剪切曲线



(a) 机织物剪切变形的模型　(b) 剪切行为的模拟

a
b
c
在 O 点处　沿 OA 段　沿 AB 段

(c) 机织物所对应的剪切变形

图 4.2-16 模拟机织物剪切行为的模型

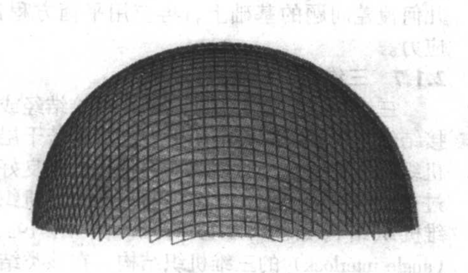
应用上述模型，可以模拟在不同 E_1、E_2 和 F 的作用下的机织物的剪切行为，模型中的 E_1、E_2 和 F 为与经纬纱应力应变性能和相互间摩擦性能有关的模拟参数。然而，应当指出的是，非线性是纺织品性能的普遍特征，采用线性元件来描述纺织品的性能将不可避免带来误差。另外，机织物剪切过程所遇到的阻力也不是常数，它与经纬纱在交织点处的弯曲变形程度和由此产生的接触应力密切相关，二者不仅是经纬纱应力应变行为的函数，也取决于织物的组织结构。

2.1.6 机织物的悬垂性能

悬垂变形也是机织物的复杂变形形式之一。本文所涉及的织物悬垂性与传统意义上的织物悬垂性的不同在于：传统意义上的织物悬垂性主要强调的是在织物自身重力作用下的自然下垂和下垂后的形状，织物的这种变形能力与其弯曲刚度密切相关；而对于复合材料而言，对织物的悬垂性的要求主要强调的是平面织物对曲面的覆盖能力，这种意义上的悬垂性在很大程度上取决于织物的面内剪切变形能力。

在制备复杂外形复合材料时，不论是模压成形还是真空膜辅助成形，通常要将起增强作用的二维机织物成形于形状复杂的模具上。由于高性能纤维具有非常低的拉伸变形能力，因此当模具的形状为不可展开的曲面（如马鞍形）时，为了达到与模具形状有良好的伏贴、不产生褶皱现象，就要求机织物有优异的悬垂变形能力。从机织物的结构组成可以看出，这种变形能力将取决于交织点处经纬纱间所形成的夹角在悬垂过程中的变化程度。从图 4.2-17 的例子可以看出，当机织物覆盖在球面上时，在表面的不同位置处，经纬纱之间具有不同的夹角，经纬纱之间夹角的这种变形能力提供了平面机织物对复杂曲面覆盖的可能性。

分析机织物对曲面覆盖的方法有解析法和数值模拟法两



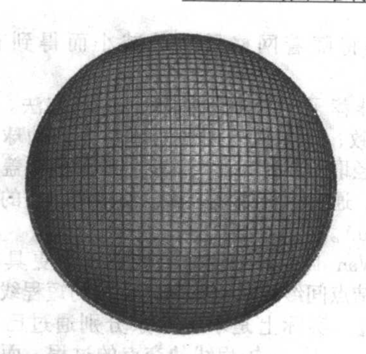


图 4.2-17　覆盖于球面上的机织物的经纬纱间夹角的变化情况

种。早期的工作主要是建立在解析法的基础上，在这方面最具代表性的工作是由 Mack 和 Taylor 所完成的。在经纬纱不可伸长、经纬纱在交织点处仅可相对转动而不能相对移动等的假设下，他们利用一系列公式描述了机织物对回转体表面的覆盖，而这些回转体的表面可以通过在一回转轴线上的不同位置处 z 的不同回转半径 R 绕轴线回转所获得的。Mack 和 Taylor 的工作可以用一简单的例子来描述如下：沿着与经纬纱呈 45°的方向在机织物上剪下一长方形，将该长方形的一对边相连，形成一圆柱，再将这圆柱套到沿轴向具有不同回转半径的回转体上。在经纬纱所组成的最小单元由四方形变成菱形的过程中，通过变化菱形的对角线长度，或者说通过变化组成菱形的经纬纱的相互夹角，可以将该机织物覆盖到回转体的表面上。

在以上的例子中，机织物中与经纬纱呈 45°的偏轴线，不是与回转轴垂直，就是平行于回转轴。在回转体上，任何垂直于回转轴的表面上所覆盖着的机织物，其经纬纱夹角在该回转圆周上将保持一致。若 W 为机织物的原宽，R 为该处的回转半径，则回转角

$$\cos\ (\alpha/2)=\frac{\pi R\sqrt{2}}{W} \tag{4.2-52}$$

要覆盖回转体上沿轴线从 z_1 到 z_2 的一段表面，则机织物的原长 L 应为

$$L=\int_{z_1}^{z_2}\left[\frac{1+(\mathrm{d}R/\mathrm{d}z)^2}{2-(2\pi R/W)^2}\right]^{1/2}\mathrm{d}z \tag{4.2-53}$$

从式（4.2-52）和式（4.2-53）可以看出，机织物在变形前的宽度 W 是决定覆盖情况与否的性一参数。由于 $\cos\ (\alpha/2)$ 不可能大于 1，则由式（4.2-52），有

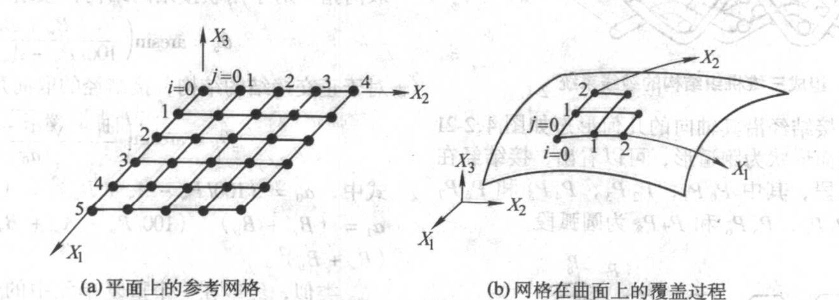
$$\pi R\sqrt{2}\leqslant W \tag{4.2-54}$$

应用解析方法研究机织物对曲面覆盖的局限性在于能够用解析法表达的曲面数量十分有限。近年来，随着计算工具的普及，数值模拟法成了解决这类问题的主要手段。

在数值模拟前，必须先对所要覆盖的曲面进行描述。通常采用的方法有三种：①选择一简单形状且可用函数表达的表面（如球面）来描述整个曲面；②将曲面视为由数量众多的小曲面所组成，选择简单的函数关系来近似表达这些小曲面；③将曲面视为由数量众多的小平面所组成，亦称为“马赛克”法。上述三种方法中，第一种最为简单，但所能表达的曲面十分有限；第二种方法可表达非常复杂的曲面，且许多商用 CAD 软件都可处理此类问题，因此应用的十分广泛；而“马赛克”法实际上是第二种方法的特例，由于采用平面来代替曲面，使处理更为快捷。

应用数值解的方法模拟机织物对曲面的覆盖工作多采用所谓的“渔网算法”。在织物平面上定义一个由结点组成的方形网格（渔网），如图 4.2-18a 所示。若结点间的距离为 $\mathrm{d}X$，坐标的原点为（0，0），则任意结点的坐标为（$i\mathrm{d}X$，$j\mathrm{d}X$）。将该网格覆盖于曲面上，结点间的距离 $\mathrm{d}X$ 保持不变。

计算开始时，应先定义初始条件（亦称为边界条件）：即将代表相互交织着的一根经纱和一根纬纱置于所要覆盖曲面上，并确定二者的初始取向；该组经纬纱的交织点称之为覆盖的起始点，其中经纱（沿着 X_1 方向）为直线 $i=0$，纬纱（沿着 X_2 方向）为直线 $j=0$。根据所定义的初始条件，依次计算所有结点的坐标位置，即由三个位于曲面上的已知点的坐标计算四边形中第四个为于曲面上的结点的位置，如图 4.2-18b 所示。



(a) 平面上的参考网格　　(b) 网格在曲面上的覆盖过程

图 4.2-18　在机织物平面和所覆盖曲面上的网格

计算曲面上结点的位置有不同的方法。Van West 等利用两个半径为 $\mathrm{d}X$ 的辅助球来计算未知结点的坐标（i，j）：将辅助球的球心分别置于结点（$i-1$，j）和（i，$j-1$），则球的表面代表所有可能的结点位置；两球相交的交贯线为一空间的圆，该圆与所要覆盖的曲面有两个交点，其中一个对应于已知结点（$i-1$，$j-1$），而另一交点就是所要求的未知结点（i，j）。重复这种计算方式可以获得所有结点的坐标。该方法的优点在于，不论所要覆盖的曲面多么复杂，所使用的计算关系式保持一致。可以看出，上述方法是用直线来代替实际曲面上两结点之间的曲线，方法本身存在一定的误

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

差，但这种误差将随着网格尺寸的减小而得到有效的控制。

Robertson 等推荐了一种较为精确的处理方法。与 Van West 等的方法一致，他们也使用了两球作为辅助球，不同的是辅助球的半径取$2R\sin(dX/2)$，其中 R 为所覆盖曲面在该处的曲率半径。通过这种处理方法，使得两结点的间距在曲面上的长度为 dX。

Heisey 等和 Van der Veeen 使"渔网算法"更具有一般性。他们指出两结点间纱线轨迹应为曲面上的短程线，求解结点（i，j）的过程实际上是求解两条分别通过已知结点（$i-1$，j）和（i，$j-1$）的短程线的交点的过程，而该交点与已知结点（$i-1$，$j-1$）间的纱线轨迹亦为短程线。Van der Veeen 还给出了该算法的具体步骤。

迄今为止，所有关于机织物对复杂表面覆盖的讨论基本限于几何方面，尚未涉及到在覆盖过程中任何有关所施加的应力的讨论。倘若要了解覆盖过程中所产生的应力，则可参考 Rogers 等对单向复合材料力学性能的研究工作，在解决了几何覆盖问题的基础上，再应用平衡方程计算出所涉及的应力。

2.1.7 三维机织结构

三维机织结构是靠接结纱线（接结经或接结纬，本节以接结经为例）在织物的厚度方向上将若干层重叠排置的二维机织结构接合起来，使之成为整体性能良好的三维结构。通过接结组织的变化，可获得多种的三维机织结构。典型的三维机织结构如图 4.2-19 所示。图 4.2-19a、b 为角联接结（angle interlock）的三维机织结构，在该类结构中，所有的接结经沿对角方向依次穿过相邻的两列和两行纬纱；图 4.2-19c、d 为正交接结（orthogonal interlock）的三维机织结构，在该类结构中，所有的接结经沿厚度方向在相邻的两列纬纱中穿过。根据接结经的接结深度，接结方式又可分为贯穿接结（through thickness binding）和分层接结（layer to layer binding）两种，前者如 a 和 c 所示，后者如 b 和 d 所示。从图中可以看出，所谓三维机织结构的几何特征，从某种意义上就是接结经在三维结构中的几何特征。

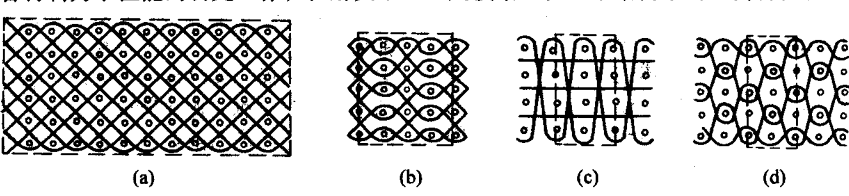


图 4.2-19 典型的三维机织结构

三维机织结构一般由四种纱线系统组成，分别是经纱、纬纱、接结经和填充纱，如图 4.2-20 所示。上述的四种纱线系统，接结经最具特征性，由于接结组织的变化，可演变出不同种类的三维机织结构。从图中可以看出，经纱虽具有卷曲的特征，但其基本取向为经向；填充纱也为经向取向，并保持顺直；纬纱的取向为纬向。接结方式决定了接结经的取向，对于正交接结的结构，接结经的取向基本为厚度方向；而对于角联接结的结构，接结经的取向则与厚度方向呈一定的角度。纱线系统的数量分布和取向决定了三维机织复合材料在特定方向上的性能，因此是复合材料性能设计的关键要素。

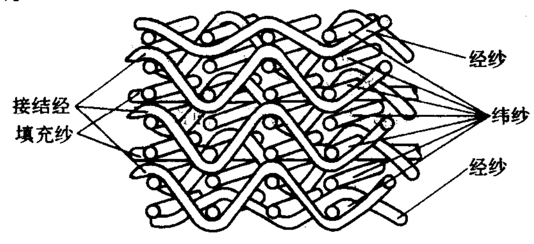


图 4.2-20 组成三维机织结构的纱线系统

在结构单元中，接结经沿其轴向的几何形态如图 4.2-21 所示。假设纱线的截面形状为跑道形，可以看出，接结经在长度方向上可分为八段，其中 P_0P_1，P_2P_3，P_4P_5 和 P_6P_7 为直线段，P_1P_2，P_3P_4，P_5P_6 和 P_7P_8 为圆弧段。

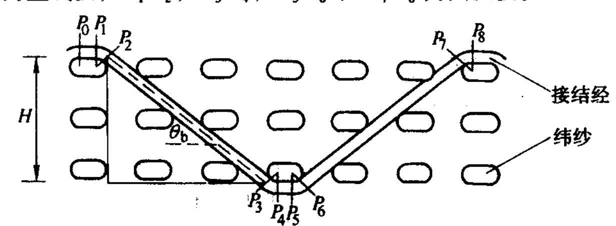


图 4.2-21 接结经的几何形态

在一个结构单元中，接结经的长度 L_b 是上述直线段和圆弧段的总和：

$$L_b = \sum_{m=0}^{7} P_m P_{m+1} \tag{4.2-55}$$

对于角联接结的结构，接结经长度：

$$L_b = 2\left[A_w - B_w + \left(\theta_b + \frac{1}{\tan\theta_b}\right)(B_w + B_b) + \frac{100(n_{ft} - 1)}{P_w \cos\theta_b}\right] \tag{4.2-55a}$$

对于正交接结的结构，接结经长度：

$$L_b = 2\left[A_w - B_w + (B_w + B_b)\left(\theta_b + \frac{n_{ft} - 1 + \cos\theta_b}{\sin\theta_b}\right)\right] \tag{4.2-55b}$$

式中，A、B 为纱线截面的长、短直径，下标 w 和 b 分别表示纬纱和接结经纱；θ_b 为接结经的取向角；n_{ft} 为接结深度，即接结经在织物厚度方向所穿越过的纬纱行数。

根据接结经的几何形态，还可计算出接结经斜向纱段的取向角。对于角联接结的结构，接结经的取向角：

$$\theta_b = \arcsin\left(\frac{B_w + B_b}{100/P_w - A_w + B_w}\right) \tag{4.2-56a}$$

对于正交接结的结构，接结经的取向角：

$$\theta_b = \arcsin\left(\frac{a_1 + \sqrt{a_1^2 - a_0 a_2}}{a_0}\right) \tag{4.2-56b}$$

式中，$a_0 = (100/P_w - A_w + B_w)^2 + (B_w + B_b)^2 (n_{ft} - 1)^2$；$a_1 = (B_w + B_b)(100/P_w - A_w + B_w)$；$a_2 = n_{ft}(2 - n_{ft})(B_w + B_b)^2$。

类似，经纱在一个重复单元中的长度 L_j 和斜向纱段取向角 θ_j 分别为：

$$L_j = n_{fd}[(A_w - B_w)(1 - \cos\theta_j) + \theta_j(B_w + B_j) + 100\cos\theta_j / P_w] \tag{4.2-57}$$

$$\theta_j = \arcsin\left(\frac{B_w + B_b}{100/P_w - A_w + B_w}\right) \tag{4.2-58}$$

填充纱和纬纱呈直线状，取向分别为经向和纬向，相应的长度 L_s 和 L_w 可通过以下两式给出：

$$L_s = 100 n_{fd} / P_w \tag{4.2-59}$$

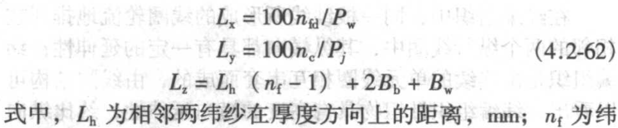
$$L_w = 100 n_c / P_j \tag{4.2-60}$$

式中，n_{fd} 为接结长度，即接结经在长度方向上穿越过的纬纱列数；n_c 为基本结构单元内相邻接结经在纬向的距离，纱线根数；P_w 为纬密，根/10 cm；P_j 为经密，根/10 cm。

根据组成三维机织结构各纱线系统的纱线长度和取向角，若给定各纱线系统中的纱线根数并已知纱线的截面积，就可以通过下式来估计复合材料的纤维体积分数，即通过组成机织结构单元各纱线系统的纤维体积之和与结构单元的体积之比给出，即：

$$V_f = \frac{(n_b L_b S_b + n_j L_j S_j + n_s L_s S_s + n_w L_w S_w)\ \kappa}{L_x L_y L_z} \times 100\% \tag{4.2-61}$$

式中，n 为纱线根数，下标 b、j、s、w 分别表示接结经、经纱、填充纱、纬纱；L 为纱线长度，mm；S 为纱线截面积，mm^2；κ 为纱线的纤维填充因子，%；L_x、L_y、L_z 为结构单元的尺寸，mm，由下式可分别计算而得：



$$L_x = 100 n_{fd} / P_w$$
$$L_y = 100 n_c / P_j \tag{4.2-62}$$
$$L_z = L_h\ (n_f - 1)\ + 2B_b + B_w$$

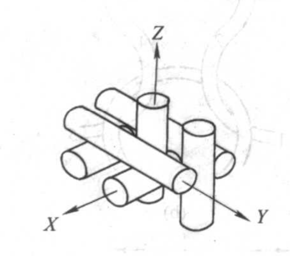
式中，L_h 为相邻两纬纱在厚度方向上的距离，mm；n_f 为纬纱沿厚度方向上的根数，即纬纱的层数。

2.1.8 三维正交结构

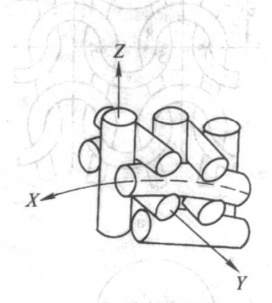
三维正交结构由 XYZ 三个方向上的纱线组成，是将 X 向纱和 Y 向纱交替地穿入由 Z 向纱（轴纱）阵列。由于各向纱线并不产生交织，因此有时不将其归属于机织结构。但是该类织物的确可以通过机织物的加工方法制造而得，就其所形成的结构来看，与三维机织物没有本质上的区别，因此本文将其归入机织的范畴。

根据纱线和形状的不同，三维正交结构有多种形式，如图 4.2-22 所示。其中图 4.2-22a 和图 4.2-22b 分别为由单丝织成的矩形和圆柱形织物，图 4.2-22c 所示的结构由复丝织成，图 4.2-22d 为三维正交结构的单胞图。

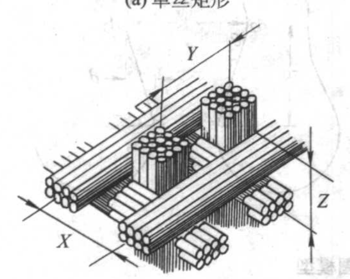
由结构单胞图，可以方便地计算三维正交织物的纤维体积分数：



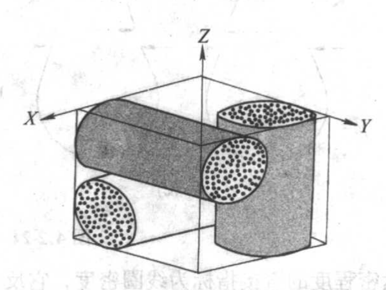
(a) 单丝矩形



(b) 单丝圆柱形



(c) 复丝矩形



(d) 结构单胞

图 4.2-22 三维正交结构及结构单胞

$$V_f = \frac{\pi}{4}\kappa \frac{d_x^2\ (d_y + d_z)\ + d_y^2\ (d_x + d_z)\ + d_z^2\ (d_x + d_y)}{(d_x + d_y)\ (d_x + d_z)\ (d_y + d_z)} \tag{4.2-63}$$

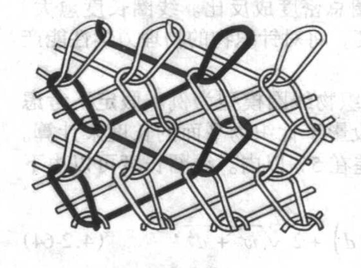
式中，d_x、d_y、d_z 为 X、Y、Z 方向上纱线的直径；κ 为纱线的纤维填充因子。

2.2 针织结构

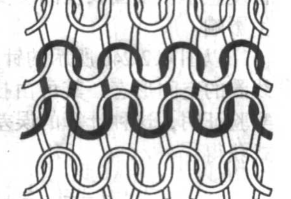
针织结构由一系列纱线线圈相互串套连结而形成，其基本单元为线圈。由于存在有大量容易变形的线圈，使针织物具有十分强的变形能力。在外力的作用下，即使不发生纱线的伸长，针织结构也有相当大的变形能力。这种结构变形能力一方面使针织物有良好的形状适应性，可以在不发生褶皱的情况下完全覆盖较复杂形状的模具；但另一方面却降低了纤维对复合材料的增强效果，特别是降低了增强结构对复合材料模量的贡献。另外，针织物线圈结构也使复合材料的纤维体积分数受到很大的限制。

2.2.1 针织物的基本组织

根据形成线圈方式的不同，针织结构可分为经编和纬编两种形式。经编针织物的组织特点是，它的横向线圈系列由沿织物纵向（经向）平行排列着的经纱组同时弯曲相互串套而成，且每根经纱在横向逐次形成一个或多个线圈；纬编针织物的组织特点是，它的横向（纬向）线圈由同一根纱线按照顺序弯曲成圈而成。不论是经编还是纬编，针织物具有繁多的织物组织，图 4.2-23 为基本的经编和纬编组织。



(a) 经编组织



(b) 纬编组织

图 4.2-23 基本针织组织

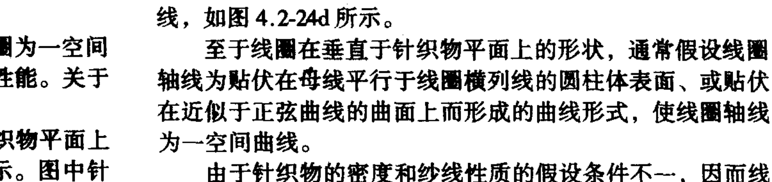
蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

在经编组织中，同一根纱线所形成的线圈轮流地排列在相邻的两个纵行线圈中，其纵横向都具有一定的延伸性；纬编组织是由连续的单元线圈相互串套而成的，由线圈结构可以看出，纬编组织针织物具有高度的横向延伸性，约比纵向大2倍。当纵向和横向密度相同时，纬编组织针织物的纵向断裂强度比横向断裂强度大。

2.2.2 针织物的几何结构

针织物的基本结构单元为线圈，针织物的线圈为一空间曲线，线圈的几何形态，直接影响针织物的力学性能。关于针织物线圈的几何形态，有下列几种假设模型。

第一种类型的线圈几何模型，假设线圈在针织物平面上的投影由圆弧和直线连结而成，如图4.2-24a所示。图中针编弧2—3—4与沉降弧5—6—7相等，都为二分之一圆周；c为圈距，w为圈高。第二种类型的线圈几何模型，假设线圈在针织物平面上的投影为由圆弧1—2、2—3—4和4—5连结而成，如图4.2-24b所示。第三种线圈的几何模型，假设在针织物平面上，线圈是由一根弹性杆在两端一对力的作用下弯曲而成的弧段，如图4.2-24c所示。第四种线圈的几何模型，假设在针织物平面上，线圈是由一根弹性杆在一系列作用在相邻线圈交点（A_i）附近的力的作用下而形成的曲线，如图4.2-24d所示。



至于线圈在垂直于针织物平面上的形状，通常假设线圈轴线为贴伏在母线平行于线圈横列线的圆柱体表面、或贴伏在近似于正弦曲线的曲面上而形成的曲线形式，使线圈轴线为一空间曲线。

由于针织物的密度和纱线性质的假设条件不一，因而线圈的几何形态也不相同。迄今为止，尚未有一种假设的模型是完全符合实际的，都有待于进一步的研究。

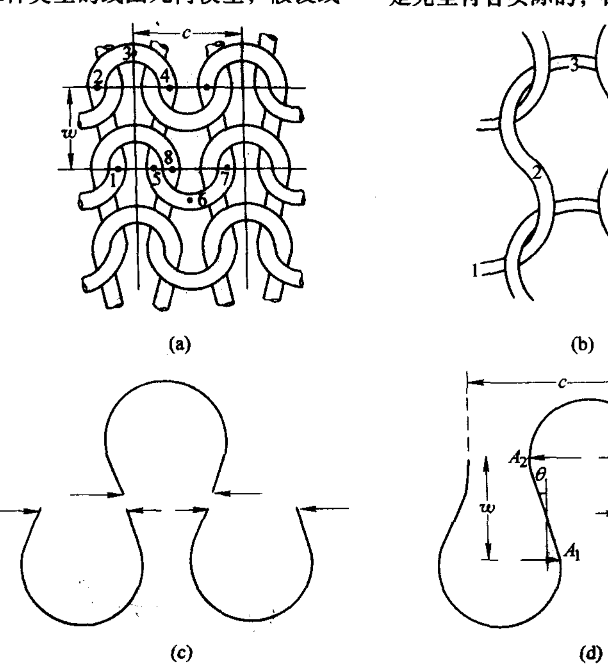


图4.2-24 针织线圈模型

影响针织物结构紧密程度的直接指标为线圈密度，它反映了针织物在单位长度和单位面积内的线圈数，通常用横向密度、纵向密度和总密度来表示。横向密度是沿线圈横列方向上单位长度内的线圈列数，与圈距互为倒数；纵向密度是沿线圈纵行方向上单位长度内的线圈行数，与圈高互为倒数；总密度是单位面积内的线圈总数，它等于横向密度和纵向密度的乘积。然而由于针织线圈的易变形性，很难测定针织物的线圈密度指标，因此在实际应用中通常用线圈长度来间接地表示针织物的线圈密度，以方便测量和控制。

线圈长度的大小，直接影响针织物的密度。实验结果证明，线圈长度的平方与线圈总密度成反比。线圈长度愈大，密度愈小。线圈长度的改变，将对针织物的物理力学性能产生影响。

以图4.2-24a所示的针织物线圈模型为例。假定不考虑线圈的空间形态，其可由投影于针织物平面的长度来计算。实验证明，这种计算的误差在5%以内。线圈长度可以由下式获得：

$$l = \pi\left(\frac{c}{2} + d\right) + 2\sqrt{w^2 + d^2} \qquad (4.2\text{-}64)$$

式中，d为纱线的直径。

若考虑纱线的弯曲刚度，采用如图4.2-24d所示线圈模型，则线圈中的弧段A_1A_2的性质与平纹机织物中的纱线线段类似（参考节2.1.2），该段的线圈长度$l_1 = c$（1＋卷曲率），由式（4.2-24），弧段A_1A_2的长度可近似为：

$$l_1 = w\left[1 + \frac{9}{16}\left(\frac{d}{w}\right)^2\right] \qquad (4.2\text{-}65)$$

对于线圈弧段A_2A_3，由于该弧段具有恒定的弯矩，则线圈的形态为一半圆，其长度$l_2 = \pi r$。曲率半径r取决于弧段的弯曲刚度和所受的力矩：

$$\frac{1}{r} = \frac{1/2\,Vw}{m} \qquad (4.2\text{-}66)$$

式中，m为纱线的弯曲刚度；V为在A_1、A_2、A_3处的作用力。

$$V = 8m\sin\theta / w^2$$

$$\sin\theta \approx \frac{106\pi}{180} \times \frac{d}{w} \times \frac{3}{4}$$

弧段A_2A_3的长度为：

$$l_2 = 0.544w^2/d \qquad (4.2\text{-}67)$$

整段线圈的长度为2（$l_1 + l_2$），因此有：

$$\frac{l}{w} = 1.088\left(\frac{w}{d}\right) + 2\left[1 + \frac{9}{16}\left(\frac{d}{w}\right)\right]^2 \qquad (4.2\text{-}68)$$

由图4.2-24d可知，圈距

$$c = 2r + (2r - d)$$

有：

$$\frac{c}{w}=0.72\left(\frac{w}{d}\right)-2\left(\frac{d}{w}\right) \qquad (4.2\text{-}69)$$

一旦计算出针织物的线圈长度，则只要已知纱线的截面积、纤维填充因子以及针织物的外形尺寸，就可以计算出针织物的纤维体积分数。

经编针织物的线圈长度可根据图 4.2-25 所示的线圈结构模型作简单的估算。从图中可以看出，线圈长度由 l_1，l_2，l_3 和 l_4 组成。考虑到纱线在 B 点的折弯和线圈的立体结构，线圈长度的简单估算式为：

$$\begin{aligned} l &= l_1+d+1.025\times l_2+1.025\times l_3+l_4 \\ &= \sqrt{w^2+(nc)^2}+2\times 1.025\sqrt{w^2+r^2}+ \\ &\quad \sqrt{w^2+r^2}+(1+2\pi)d \end{aligned} \qquad (4.2\text{-}70)$$

在以上计算中，针编弧半径 r 用纱线直径 d 的两倍表示，即：$r=2d$。

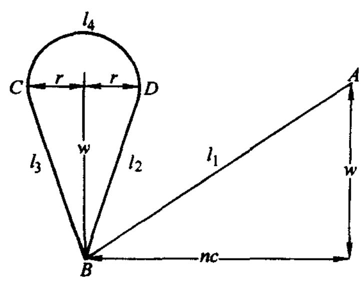


图 4.2-25　经编织物的线圈结构模型

Hamada 等用解析的方法，通过针织物的纵向密度 w、横向密度 c 和纱线直径 d 等参数来描述针织物线圈的结构，假设线圈在针织物平面上的投影是由几段圆弧连结而成，如图 4.2-26 所示。坐标 OX 为圈高方向，OY 为圈距方向。圆弧 OQ 的圆心为 C，圆心角为 φ。对于圆弧 OQ 上的任何一点 P，其坐标可表达为：

$$\begin{aligned} x &= ad\ (1-\cos\theta) \\ y &= ad\sin\theta \\ z &= \frac{hd}{2}\left[1-\cos\left(\pi\frac{\theta}{\varphi}\right)\right] \end{aligned} \qquad (4.2\text{-}71)$$

式中，ad 为圆弧半径，等于 OC 的距离，a 为常数；h 为常数，用来表示线圈轴线与投影平面的最大距离 hd（在 Q 处）。

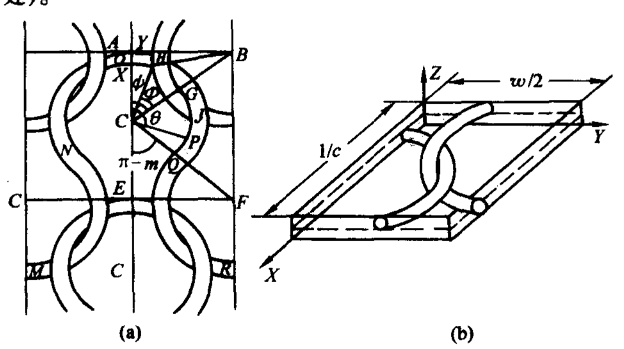


图 4.2-26　Hamada 的线圈模型

模型中所涉及的参数可通过以下诸式计算：

$$a=\frac{1}{4wd\sin\varphi}$$

$$\varphi=\pi+\arctan\left[\frac{c^2d}{\sqrt{c^2+w^2(1-c^2d^2)^2}}\right]-\arctan\left[\frac{c}{w(1-c^2d^2)}\right]$$

$$h=\left[\sin\left(\pi\frac{\psi}{\varphi}\right)\sin\left(\pi\frac{\Phi}{\varphi}\right)\right]^{-1}$$

$$\psi=\arcsin\left(\frac{2a}{2a-1}\sin\varphi\right)$$

$$\Phi=\cos\left(\frac{2a-1}{2a}\right)$$

已知纱线的线密度 D_y，纤维填充因子 κ，纱线直径 d（cm）可由下式获得：

$$d=\frac{2}{3}\sqrt{\frac{D_y}{10\pi\rho_f\kappa}}\times 10^{-2} \qquad (4.2\text{-}72)$$

式中，ρ_f 为纤维密度，g/cm³。

由于线圈结构的对称性，图 4.2-26a 所示的线圈模型可用 1/4 线圈单元来代替，如图 4.2-26b 所示，将其作为基本的结构单元，并做简单的坐标转换，就可以对针织物的完整线圈模型实行几何分析。

借助于上述的几何结构模型，可获得针织物增强复合材料纤维体积分数的估计式：

$$V_f=\frac{n_k D_y L_s cw}{9\rho_f At}\times 10^{-5} \qquad (4.2\text{-}73)$$

式中，n_k 为针织物的层数；t 为复合材料的厚度，cm；A 为复合材料的面积，cm²；w 为线圈的纵向密度，cm⁻¹；c 为线圈的横向密度，cm⁻¹；L_s 为线圈长度，cm，可由下式估算：

$$L_s=4\ (ad)\ \varphi \qquad (4.2\text{-}74)$$

2.2.3　针织物的拉伸性能

针织物具有相当高的伸长变形量，针织物的拉伸变形主要取决于线圈的变形能力。本节将重点讨论纬编织物的拉伸行为，由于针织线圈基本结构的相似性，本节分析中所采用的方法可以应用到其他针织结构（如经编针织结构）的拉伸行为分析中。

以图 4.2-27 所示的针织物沿 X_1 和 X_2 的双轴向拉伸为例。由线圈组成的针织物，其拉伸行为可人为地分成两个阶段：①在外力的作用下，组成线圈的弯曲纱线逐渐伸直，但没有纱线拉伸变形产生；②伸直了的纱线产生拉伸变形。若假设纱线是完全柔性的，则在拉伸的第一阶段无需考虑力的因素，仅在拉伸的第二阶段，纱线产生的拉伸变形将伴随着外力的产生和变化。实际上，上述两个阶段并非独立存在，这样假设的目的是为了分析的方便。除上述的两个变形阶段之外，在针织物的拉伸过程中，还伴随着纱线在线圈交织点的相对滑动和交织点处纱线截面的变形。

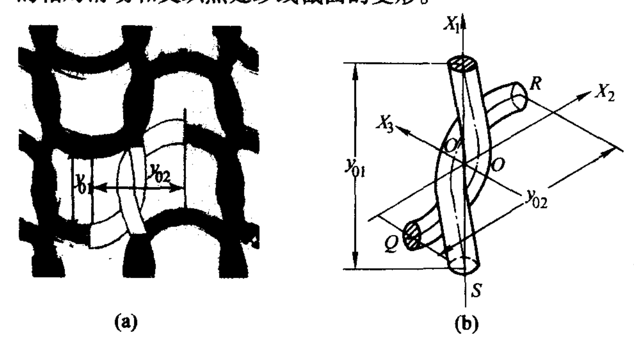


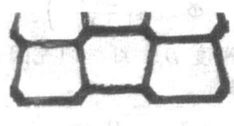
图 4.2-27　纬编针织物线圈的单元结构

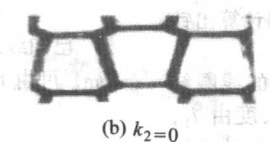
对于图 4.2-27a 所示的线圈结构，假设在理想的拉伸条件下，纱线仅由弯曲变成如图 4.2-28 所示的伸直状态而不产生拉伸变形，这种状态称之为临界拉伸状态。根据 X_1 和 X_2 方向上的伸长率的比值，临界拉伸状态有三种可能的形式，由不同的 k_i（$i=1$，2），相应的线圈结构形态如图 4.2-28 所示。

$$k_1=\varepsilon_1/\varepsilon_2=\ (\lambda_1-1)\ /\ (\lambda_2-2) \qquad \varepsilon_1<\varepsilon_2 \qquad (4.2\text{-}75a)$$

$$k_2 = \varepsilon_2/\varepsilon_1 = (\lambda_2 - 1)/(\lambda_1 - 1) \qquad \varepsilon_2 < \varepsilon_1 \qquad (4.2\text{-}75b)$$

式中，λ_i 为临界拉伸状态下针织物沿 i（$i=1, 2$）方向的伸长率。


(a) $k_1=k_2=1$


(b) $k_2=0$

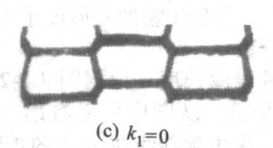
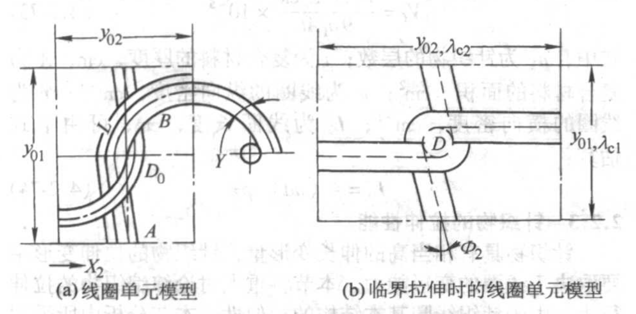

(c) $k_1=0$

图 4.2-28 线圈在临界拉伸状态下的可能形态

取线圈单元及相应的线圈参数如图 4.2-29a 所示。当线圈受到拉伸至临界拉伸状态时，线圈的形态及相应的参数如图 4.2-29b 所示。在已知的临界状态下（即给定 k_i），设此时线圈单元的长度为 y_{ci}（$i=1, 2$），则下列关系式成立：

$$k_1 = [(y_{c1}/y_{01}) - 1]/[(y_{c2}/y_{02}) - 1] \qquad \varepsilon_1 < \varepsilon_2 \qquad (4.2\text{-}76a)$$

$$k_2 = [(y_{c2}/y_{02}) - 1]/[(y_{c1}/y_{01}) - 1] \qquad \varepsilon_2 < \varepsilon_1 \qquad (4.2\text{-}76b)$$



(a) 线圈单元模型　(b) 临界拉伸时的线圈单元模型

图 4.2-29 线圈单元的形态及相应的模型参数

考虑到线圈单元内纱线由直线部分和螺旋缠绕部分组成，线圈单元内纱线的长度：

$$L = y_{c2} + 3\pi D/2\sqrt{2} + \sqrt{(y_{c1} - \pi D/2\sqrt{2})^2 + (\pi D/2\sqrt{2})^2} \qquad (4.2\text{-}77)$$

由式（4.2-76a）和式（4.2-76b）可以计算出线圈单元的尺寸 y_{c1} 和 y_{c2}。在此基础上，可计算出在给定临界拉伸状态下针织物的伸长率 λ_{c1} 和 λ_{c2}：

$$\lambda_{ci}(k_j) = y_{ci}/y_{0i} \quad (i, j = 1, 2) \qquad (4.2\text{-}78)$$

过了临界拉伸状态后，继续拉伸将引起纱线的拉伸变形。在双轴向拉伸的条件下，借助于如图 4.2-30 所示的力学模型，可以计算出线圈单元沿 X_1 方向的载荷 F_1 和沿 X_2 方向的载荷 F_2。考虑到线圈在交织处的摩擦作用，有：

$$F_y(\lambda_{y1})/F_y(\lambda_{y2}) = e^{\mu\pi/2} \qquad \varepsilon_1 < \varepsilon_2 \text{ 或 } k_1 < 1$$
$$= 1 \qquad \varepsilon_1 = \varepsilon_2 \text{ 或 } k_1 = k_2 = 1$$
$$= e^{-\mu\pi/2} \qquad \varepsilon_2 < \varepsilon_1 \text{ 或 } k_2 < 1 \qquad (4.2\text{-}79)$$

式中，$F_y(\lambda_{yi})$ 为纱线在伸长率 λ_{yi} 下的张力。

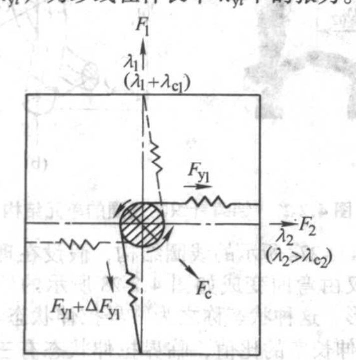


图 4.2-30 线圈拉伸性能的力学模型

$$L = \left[\sqrt{(\lambda_1 y_{01} - \pi D/2\sqrt{2})^2 + (\pi D/2\sqrt{2})^2} + \pi D/2\sqrt{2}\right]/\lambda_{y1} + (\lambda_2 y_{02} + \pi D/2\sqrt{2})/\lambda_{y2} \qquad (4.2\text{-}80)$$

解式（4.2-79）和式（4.2-80），可求得纱线的伸长率 λ_{y1} 和 λ_{y2}，从而给出线圈单元在 X_1 和 X_2 方向上、由于纱线的拉伸变形所产生的力：

$$F_1 = F(\lambda_{y1})\cos\Phi \qquad F_2 = F(\lambda_{y2}) \qquad (4.2\text{-}81)$$

式中，$\Phi = \arctan[\pi D/(2\sqrt{2}\lambda_1 y_{01} - \pi D)]$

以上的分析和计算建立了在忽略纱线弯曲刚度条件下针织物伸长率 λ_1、λ_2 和作用力 F_1、F_2 的关系。若不考虑纱线截面的变形，在计算中可以直接使用纱线的直径作为参数；若必须考虑纱线截面的变形，则应该用变形后的纱线直径作为上述计算中的参数。

在小变形的情况下，也可以用节 2.1.4 中关于双轴向拉伸的线性方法来处理，即应用关系式（4.2-44）～式（4.2-50），根据弹性常数 s_{ij} 来预测针织物的拉伸行为。

由于针织物的线圈结构，决定了这种类型的纺织结构在受力时易产生较大的变形。若以针织物作为复合材料的增强结构，则对改善材料的刚度效果不明显。事实上，通常在经向和纬向衬垫以高性能纤维，以提高复合材料的刚度。另一方面，若要改善复合材料的抗冲击性能，则可采用针织增强结构，利用针织线圈的变形能力来提高材料对冲击能量的吸收能力。

2.2.4 三维针织结构

通常人们所认为的三维针织结构，有三种不同的形式：①具有三维形状的二维针织结构，如全成形纬编织物；②利用针织线圈将多层铺设的纤维束捆绑而形成的三维实心针织结构，如多轴向经编织物；③利用线圈（间隔纱）将两块作为面板的二维针织物以一定的间距固定而成的三维空心针织结构，如间隔织物。

上述第一种形式的针织结构就是普通的二维纬编织物，其结构和性能的分析与之相同。以间隔织物为代表的第三种形式的针织结构，据报道该结构可有效地降低结构材料的重量，并具有较好冲击能量吸收能力和抗震性能，但在其结构和性能方面的研究还不够成熟。在复合材料领域最具应用潜力的是以多轴向经编为代表的是第二种形式的针织结构，如图 4.2-31 所示。织物由经纱（0°）、纬纱（90°）和偏轴纱（±θ）分层铺设，层与层之间不形成交织，由少量的经编线圈在厚度方向将纱线固定，使之形成一个整体的结构。

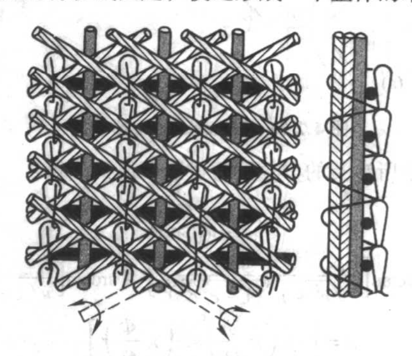


图 4.2-31 多轴向经编织物结构

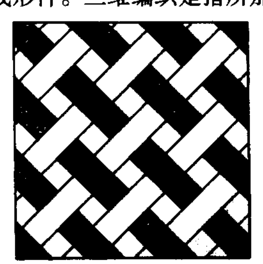
对于多轴向经编结构，影响结构性能的主要因素是面内的铺层形式，而针织线圈所起的作用仅是将多向铺层结构捆绑起来，对织物的力学性能贡献相对不明显。由于织物的结构与多向铺层的一致，形式较为简单，可以直接用经典层板理论分析复合材料的力学性能。

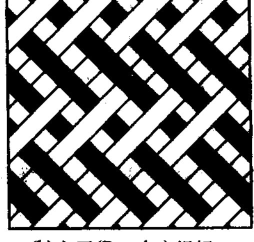
2.3　编织结构

编织是由若干携带编织纱的编织锭子、沿着预先确定的轨迹在编织平面上移动，使所携带的编织纱在编织平面上方某点处相互交叉或交织构成空间网络状结构。二维编织是指所加工的编织物的厚度不大于编织纱直径3倍的编织方法，可用于加工异型薄壳预成形件。三维编织是指所加工的编织物的厚度至少超过编织纱直径的3倍，并在厚度方向有纱线相互交织的编织方法。

2.3.1　编织物的组织和结构

除了编织物的基本组织单元的纱线与其轴向成一定角度外，编织物的组织单元的组成与相应的机织物没有根本意义上的区别。常见的二维编织物有如图4.2-32所示的几种基本组织。由图示的编织结构可以明显看出，编织纱始终与编织方向成一定的角度。当在织物的纵向或横向拉伸时，编织纱容易沿受力方向取向，产生面内的剪切变形，使编织物体现出较大的变形能力。正是由于编织物的这种形状变形能力，在圆形编织时，编织纱可以成形在不同直径的变截面芯轴上，即具有“净型”编织的能力，以获得所需要的三维形状。


(a)平纹(Basket)组织


(b)方平(Regular)组织

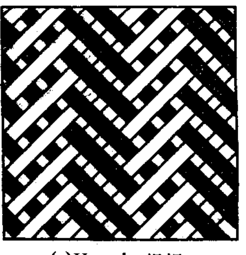

(c)Hercules组织

图4.2-32　常见的二维编织组织

为了改善编织物纵横向的力学性能，可以采用类似于针织物垫纱的方法，如在二维编织结构中引入不与其他纱线交织的轴线纱，制得二维三轴向编织物，如图4.2-33所示。

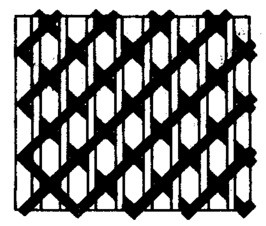


图4.2-33　三轴向编织结构图

在编织物中，宽度 L 称为一列，长度 W 称为一纬，d 指编织纱的直径，其编织结构即是由 L 和 h 的个数确定，如图4.2-34所示。α 是编织角，它是指纱线与织物纵向的夹角，由卷绕速度和导纱器速度之间的关系决定。

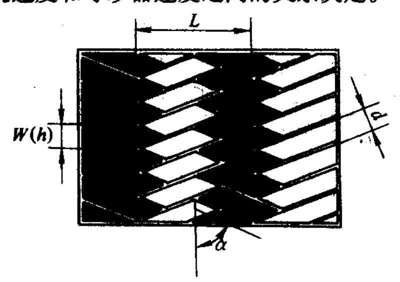


图4.2-34　编织结构参数

2.3.2　三维编织物的几何结构

与纺织复合材料密切相关的是三维编织技术，典型的三维编织有四步法和二步法两种。表示三维编织物的几何结构参数有：编织节长、编织角、纤维纱直径、纤维体积分数、编织物的外形尺寸等。本节分别针对上述两种编织方法，分析各参数间的几何关系。

（1）四步法编织

四步法是较常见的一种三维编织方法。以1×1结构的矩形三维编织物为例，编织物的基本参数可以用其主体部分编织纱的行数和列数来表示。对于 $m\times n$ 的编织物，总的编织纱数量为：

$$N=m\times n+m+n \tag{4.2-82}$$

在三维编织物的所有 N 根编织纱中，按照编织规律的不同，可将其分为 G 组，组内的每根编织纱具有相同的编织规律，仅在相位上存在差距；而组与组之间，编织纱的运动规律完全不同。组的数量为：

$$G=m\times n/\lambda_{mn} \tag{4.2-83}$$

式中，λ_{mn} 为 m 和 n 的最小公倍数。

将二维编织的每一纬长度 W 重新定义为三维编织的节距（亦称之花节长度）h，编织角 α 定义为表面编织角，则三维编织物的表面可用图4.2-34所示的二维编织物来表示。事实上，三维编织物的表面编织角与二维编织物存在明显的区别，要更为准确地分析编织物的几何结构，应将上述区别考虑在内。

假设编织纱的截面为圆形，则三维编织物内部细观结构的理想模型如图4.2-35所示。(a) 和 (b) 表示了沿编织物纵向并与其侧面成45°的切面的剖视图，(c) 为一个编织单元的结构示意图。可以看出，由四步法编织的三维编织物内部，编织纱有4个取向，其中2个平行于 XZ 平面，另2个平行于 YZ 平面。然而，不论编织纱的取向如何，它们均与编织物的纵向（Z 轴）成 γ 角，且下列关系式成立：

$$h\tan\gamma=4d \tag{4.2-84}$$

在挤紧的状态下，节距 h 达到其最小值：

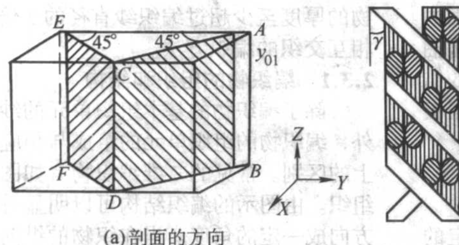
$$h_{\min}=\frac{2d}{\tan\gamma}\sqrt{2+\tan^2\gamma} \tag{4.2-85}$$

联立式（4.2-84）和式（4.2-85），可以计算出最小的节距为 $h=2.8d$，这时编织纱的取向角达到最大值 $\gamma=55°$。

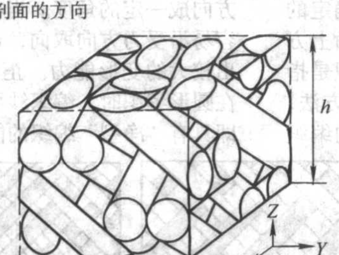
四步法一个编织循环内，出入编织物表面编织纱的横向位移要小于内部编织纱，而纵向位移则与内部编织纱一致，因此出入表面的编织纱的取向角要小于内部的取向角 γ。内部编织纱的取向角 γ、出入表面编织纱的取向角 β 以及表面编织角 α 之间的关系可参考图4.2-36而得：

$$\tan\alpha=\tan\gamma/2\sqrt{2}=\tan\beta/\sqrt{2} \tag{4.2-86}$$

从图中可以看出，表面编织角实际上是表面编织纱的取向角在该表面上的投影。



(a)剖面的方向　　(b)剖面图



(c)编织单元结构

图 4.2-35　编织物内部结构的细观模型

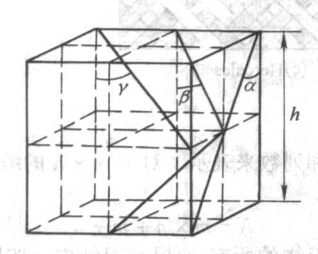


图 4.2-36　编织纱几个典型角度间的关系

每一根编织纱总是周期性地在编织物的内部或表面出现，而从编织物的任何横截面看，有内部编织纱和表面编织纱之分，二者的取向角不同。一个 $m\times n$ 的编织物，内部编织纱的数量为（$m\times n-m-n$），表面编织纱为 2（$m+n$）。若忽略表面的编织纱，仅以内部编织纱为代表来分析三维编织物的结构和性能，则仅在内部编织纱数量足够多的情况下才能有比较准确的结果。

了解了编织物的细观结构，就可根据编织纱的直径计算编织物的外形尺寸。已知编织物主体部分编织纱在某一侧面的根数为 k（$k=m,\ n$），则编织物在该面的尺寸：

$$W_k=d\times(\sqrt{2}k+1) \tag{4.2-87}$$

由图 4.2-35c 可知，四步法编织物单胞和编织纱的体积分别为：

$$U=h^3\tan^2\gamma$$

$$Y=\frac{8\pi(d/2)^2h}{\cos^2\gamma}$$

则单胞的纤维体积分数为：

$$V_f=\frac{\pi\kappa}{8h}\sqrt{h^2+16d^2} \tag{4.2-88}$$

考虑到内部和表面编织纱在长度上的差距，编织物的纤维体积分数为：

$$V_f=\frac{\pi\kappa}{h(6.828+1.172c_i)}\left[c_i\sqrt{h^2+16d^2}+(1-c_i)\sqrt{h^2+4d^2}\right] \tag{4.2-89}$$

式中，c_i 为内部编织纱数量占整体编织纱的比例；κ 为纱线的纤维填充因子。

若忽略内部和表面编织纱在长度上的差距，则 $c_i=1$，式（4.2-89）变为式（4.2-88），也就是说，式（4.2-88）是式（4.2-89）的特例。在内部编织纱的数量比例较大时，可以使用式（4.2-88）来近似计算编织物的纤维体积分数。

以上分析假设编织纱的截面始终保持圆形。然而，对于无捻长丝，在编织纱间的相互挤压下，编织纱的截面不可能保持圆形。实际上，编织纱的截面呈相当复杂的形状。为了计算的方便，可将编织纱在挤压条件下的截面视为椭圆形，并根据表面积不变的假设，该椭圆长短轴半径的乘积等于编织纱等效半径的平方。短轴半径 b 可由下式计算：

$$b=\frac{d}{2\sqrt{\sqrt{3}\cos\gamma}} \tag{4.2-90}$$

在以上对圆形截面编织纱组成单胞的几何关系计算中，若将相应式中的编织纱直径 d 用椭圆短轴半径 b 的 2 倍代替，就可以计算椭圆截面条件下结构单胞的尺寸和编织参数间的关系。另外，若忽略内外部编织纱在长度上的差距，纤维体积分数可通过下式估算：

$$V_f=\frac{\pi\sqrt{3}}{8}\kappa \tag{4.2-91}$$

当纤维填充因子取值 $\kappa=0.785$ 时，纤维体积分数计算值 $V_f\approx53.4\%$，与实测数值较为接近。

进一步的研究表明，可将三维编织物的纤维构造细分为内部、表面和棱角区域，甚至还可以将两对侧表面细分为不同的区域。而且，研究还表明三维编织物中表面编织纱取向角与编织物表面纹路取向角的不同。考虑到细观结构的不均匀性，将上述区域分别以不同的纱线编织结构予以表示。三个区域所占整体结构的百分比如表 4.2-3 所示。

表 4.2-3　三个区域所占整体结构的百分比

	m 和 n 均为偶数	其他
内部	$V_i=\frac{2(m-1)(n-1)+2}{2mn+m+n}$	$V_i=\frac{2(m-1)(n-1)}{2mn+m+n}$
表面	$V_s=\frac{3(m+n-4)}{2mn+m+m}$	$V_s=\frac{3(m+n-2)}{2mn+m+m}$
棱角	$V_c=\frac{8}{2mn+m+m}$	$V_c=\frac{4}{2mn+m+m}$

相应区域单胞的纤维体积分数为：

$$V_{if}=\frac{\pi\sqrt{3}}{8}\rho$$

$$V_{sf}=\frac{\pi\sqrt{3}}{24}\left(1+\frac{3\cos\gamma}{\cos\theta}\right)\rho \tag{4.2-92}$$

$$V_{cf}=\frac{\pi3\sqrt{3}\cos\gamma}{17\cos\beta}\rho$$

式中，V_{if}、V_{sf}、V_{cf} 分别为内部、表面、棱角区域单胞的纤维体积分数；θ、β、γ 分别为表面编织纱取向角、棱角编织

纱取向角、内部编织纱取向角。

整体编织结构的纤维体积分数为三个区域单胞纤维体积分数之和：

$$V_f = V_i V_{if} + V_s V_{sf} + V_c V_{cf} \tag{4.2-93}$$

（2）二步法编织

与四步法三维编织物纱线结构的区别是，二步法三维编织物由两组纱线组成。一组平行于编织物的轴向，称为轴纱；另一组在轴向纱中按照给定的规律交织，称为编织纱。轴纱不发生交织，在编织物中基本保持直线，从而有利于提高编织复合材料的轴向性能；而编织纱交织形成特殊的编织结构，对轴向纱形成握持，起稳定编织物结构的作用。

以矩形截面二步法三维编织物为例。图 4.2-37 为 4×8 编织物的轴纱、编织纱锭子排列图和运动轨迹。对于 $m \times n$ 的编织物，轴纱和编织纱的数量分别为：

$$N_a = 2mn - m - n + 1 \tag{4.2-94a}$$

$$N_b = m + n \tag{4.2-94b}$$

图 4.2-38 为二步法三维编织物的表面，图中 h 为节距，α 为表面编织角，这两个参数可从编织物的表面直接测量。假设轴纱和编织纱始终保持圆形截面，则三维编织物内部细观结构的理想模型如图 4.2-39 所示。可以看出，由二步法编织的三维编织物，单胞由 4 根编织纱和 1 根轴纱组成，其中轴纱的取向为 0°。

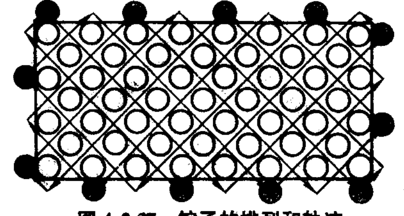


图 4.2-37 锭子的排列和轨迹

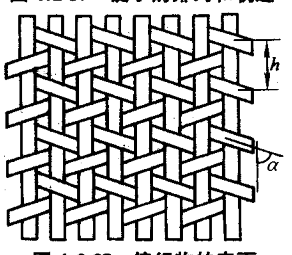
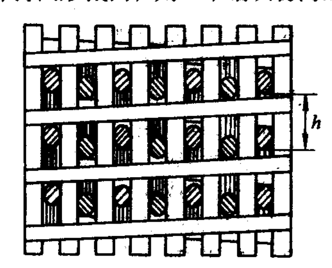
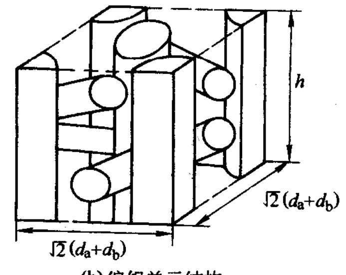


图 4.2-38 编织物的表面



(a) 45°剖面图



(b) 编织单元结构

图 4.2-39 二步法编织物内部结构的细观模型

图 4.2-40 为 4×8 编织物的横截面图。W_k（$k = m$, n）为轴纱数为 k 的侧面边长，

$$W_k = \sqrt{2} \cdot (k-1)(d_a + d_b) + d_a + 2d_b \tag{4.2-95}$$

式中，d_a 为轴纱的直径；d_b 为编织纱的直径。

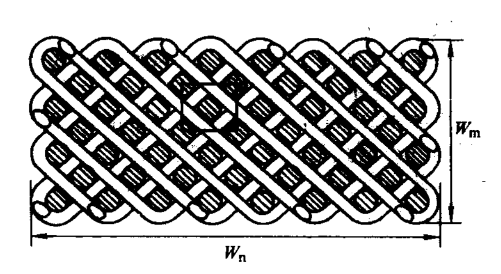


图 4.2-40 4×8 编织物的横截面

编织纱的取向角是一重要参数，它决定了编织物的紧密程度。从图 4.2-40 可以看出，在截面不同位置处，编织纱的投影长度不一，而编织物的节距是一致的。这意味着在截面不同位置处，编织纱的取向是不同的。但是为了分析的简便，可引入平均取向角，对编织纱的取向做近似处理。

对于横截面上的每根轴纱，编织纱围成的正方形的边长为 4（$d_a + d_b$）。那么，在横截面上有 $m \times n$ 个这样的正方形。考虑到侧面和角的情况，编织纱的投影长度为：

$$L_c = (d_a + d_b)[4mn - 2(m+n) + 2(m+n)\pi/4] \tag{4.2-96}$$

投影长度 L_c 相当于一个锭子经过（$m+n$）次运动后回到原处所路过的距离在截面上的投影，因此编织纱的平均取向角可通过下式计算：

$$\tan\gamma = \frac{L_c}{(m+n)\ h} \tag{4.2-97}$$

表面编织角与平均取向角的关系可由下式获得：

$$\tan\alpha = \tan\gamma/\sqrt{2} \tag{4.2-98}$$

相同于四步法编织，在挤紧的状态下，节距 h 达到其最小值。联立式（4.2-96）、式（4.2-97）和式（4.2-85），可以计算出最小的节距 h_{min} 和编织纱最大取向角 γ_{max}。

由图 4.2-39b，二步法编织物单胞和编织纱的体积分别为：

$$U = 2\ (d_a + d_b)^2 h$$

$$Y = 2\pi\left(\frac{d_a}{2}\right)^2 h + 4\pi\left(\frac{d_b}{2}\right)^2 \times \frac{d_a + d_b}{\sin\gamma}$$

则单胞的纤维体积分数为：

$$V_f = \frac{\pi\rho}{4} \cdot \frac{d_a^2 h + 2d_b^2\ (d_a + d_b)\ /\sin\gamma}{(d_a + d_b)^2 h} \tag{4.2-99}$$

整体编织物的纤维体积分数为：

$$V_f = \frac{\pi\rho\ (N_a d_a^2 + N_b d_b^2/\cos\gamma)}{4 d_b^2 W_m W_n} \tag{4.2-100}$$

式中，N_a、N_b 为编织物中轴纱、编织纱的数量；W_m、W_n 为编织物在轴纱数为 m 和 n 的边长。

由于表面效应，由式（4.2-100）计算而得的值将小于由式（4.2-99）的计算所得。

以上分析的基础是建立在圆形截面轴纱和编织纱的假设上。然而，通常情况下使用的轴纱和编织纱多为连续长丝，在相互挤压下纱线截面极易变形，因此，圆形截面的假设将与实际的细观结构存在着较大的差距。对二步法三维编织复合材料细观结构的研究表明，轴纱截面因受编织纱的挤压后近似成方形，而编织纱的截面可认为是长短轴比为 9～11 的

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

椭圆形。根据二步法三维编织物的实际细观结构和横截面不同位置处轴纱的形状，李嘉禄等将编织物划分为如图 4.2-41 所示的内部、表面和角等三种单元体，推荐了一套计算编织工艺的公式。

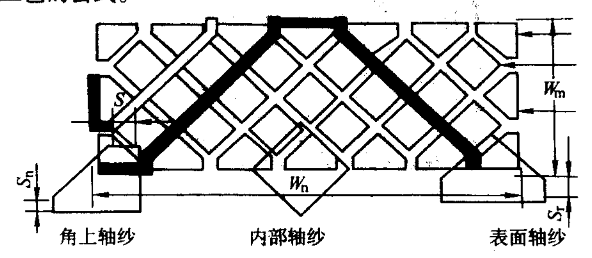


图 4.2-41 二步法三维编织物的横截面模型

若已知内部轴纱线密度（λ_a），表面轴纱线密度（λ_n），角轴纱线密度（λ_m），轴纱的密度（ρ_a）和纤维填充因子（κ_a），假设 $\lambda_n \geqslant 0.5\lambda_a$、$\lambda_m \geqslant 0.5\lambda_a$，则各轴纱的相关尺寸可分别由以下诸式给出：

$$S_a = \sqrt{\lambda_a/\rho_a\kappa_a}$$
$$S_n = \frac{\lambda_n - 0.5\lambda_a}{\sqrt{2}S_a\rho_a\kappa_a} \qquad (4.2\text{-}101)$$
$$S_m = \frac{\lambda_m - 0.5\lambda_a}{\sqrt{2}S_a\rho_a\kappa_a}$$

在实际应用中，通常取 $S_n = S_m$。类似，若已知编织纱的密度（ρ_b）和纤维填充因子（κ_b），则其长短轴直径：

$$a = \sqrt{\frac{4\lambda_b}{\pi\rho_b\kappa_b f_b}} \qquad (4.2\text{-}102a)$$

$$b = f_a \times a \qquad (4.2\text{-}102b)$$

式中，f_b 为编织纱椭圆截面的长短直径比，$f_b = 9 \sim 11$。

如前所述，编织纱在编织物内部的取向角（亦称内部编织角）是一平均值，可以通过计算运动一步后所有编织纱在截面上的投影长度和节距长度而得。

所有贯穿编织物厚度方向上的编织纱（L_{p1}）有 $n-m$ 根（注：为了符号的统一，本文中编织纱行数 m 的定义与原文不同），在截面上的投影的总长度为 L_1；其余的为未贯穿的编织纱（L_{p2}），在截面上的投影的总长度为 L_2，分别计算如下：

$$L_1 = (n-m)[\sqrt{2}W_m - 2(\sqrt{2}-1)S_n + \sqrt{2}S_a] \qquad (4.2\text{-}103a)$$

$$L_2 = 2[(m-1)(\sqrt{2}S_a + 2S_n) + (m-1)2S_a + (m-1)(m-2)b] \qquad (4.2\text{-}103b)$$

所有编织纱的平均取向角可通过下式计算：

$$\tan\gamma = \frac{2(L_1 + L_2)}{(m+n)h} \qquad (4.2\text{-}104)$$

在挤紧的条件下，编织纱平均取向角达到最大值：

$$\gamma_{max} = \tan^{-1}\left(\frac{\sqrt{2}W_m - 2(\sqrt{2}-1)S_n + \sqrt{2}S_a}{h/2}\right) \qquad (4.2\text{-}105)$$

编织物轴纱数为 k（$k = m, n$）的侧面边长：

$$W_k = (k-1)\sqrt{2}(S'_a + f_b a) + 2S'_n \qquad (4.2\text{-}106)$$

考虑到轴纱受编织纱的挤压而产生变形，因此用变形后的尺寸 S'_a 和 S'_n 代入式（4.2-106）来计算编织物的边长。若不考虑轴纱受编织纱挤压后的尺寸变化，式中的 S'_a 和 S'_n 可用 S_a 和 S_n 代替。

根据二步法三维编织物的实际细观结构，要计算整体编织物的纤维体积分数，可先分别计算内部、表面和角等三种单元体的体积，再根据相应纱线的纤维填充因子，算出纤维体积分数。在一个节距长度（h）内，内部单元体的体积总和（V_i）、表面单元体的体积总和（V_s）和角单元体的体积总和（V_c）分别由以下诸式给出：

$$V_i = S_a^2(2mn - 3m - 3n + 5)h \qquad (4.2\text{-}107a)$$

$$V_s = \left[\left(\frac{1}{2}S_a^2 + \sqrt{2}S_aS_n\right)h + \frac{\pi ab(2S_n + \sqrt{2}S_a)}{2\sin\gamma}\right] \times (2m + 2n - 8) \qquad (4.2\text{-}107b)$$

$$V_c = 4\left[\left(S_n + \frac{\sqrt{2}}{2}S_a\right)2 - \frac{1}{4}S_a^2\right]h + \frac{2\pi ab(4S_n + \sqrt{2}S_a)}{\sin\gamma} \qquad (4.2\text{-}107c)$$

纤维体积分数：

$$V_f = \frac{V_i\kappa_i + V_s\kappa_s + V_c\kappa_c}{W_mW_nh} \qquad (4.2\text{-}108)$$

式中，κ_i、κ_s、κ_c 分别为内部单元、表面单元、角单元的纤维填充因子；W_m、W_n 分别为编织物在轴纱根数为 m 和 n 的侧表面边长。

2.4 非织结构

非织造是一种将纤维直接加工成织物的方法，即将短纤维或者连续长丝进行随机排列（定向或者杂乱）形成纤网结构，然后用机械、热学或者化学等方法加固，形成所谓的非织结构。与传统的纺织结构的根本区别在于：不论机织物、针织物或编织物，都是以纱线（或连续长丝）为基本结构单元，经过纱线的交织或编织而形成一种有规则的几何结构；非织造工艺的基本要求是力求避免或减少纤维形成纱线再加工成织物的传统工艺，而是以纤维为对象，在纤维的基础上直接加工成的纤维网，因此它比传统的纺织加工工艺更能体现高效和低成本的特点。非织造织物所具有的结构特征决定了其产品的独特性能，如纤维间孔径小而曲折、孔隙率大、对角拉伸抗变形能力强、伸长率高、覆盖性和屏蔽性好、结构蓬松、手感柔软等等。此外，为了达到结构稳定，纤网必须通过施加黏合剂、热黏合作用、纤维与纤维的缠结、外加纱线几何结构等方式予以加固。固结方法的不同构成了内在结构的差别，如毛圈结构、网眼结构、纤维缠结结构、点黏合结构等，这些结构的不同表现出产品的不同风格和特性。

经非织造方法所加工的纤网，由于纤维的排列的随机性，使非织结构增强复合材料具有比其他纺织结构增强复合材料有较明显的各向同性特点。但是，若对复合材料的力学性能有较高的要求，或者若强调材料性能的可设计性，作为复合材料的纤维增强形式，非织结构并不是一种常见的选择。然而，若从加工成本和效率等方面来看，非织造织物的加工工艺和产品却具有相当强的竞争优势，其中针刺毡是应用较广泛的一种非织造织物。

对于非织结构而言，纤维体积分数是关键的控制参数。下面以针刺毡为例，说明针刺工艺对针刺毡的纤维体积分数的影响。每根刺针作用的针刺毡单元定义为针刺毡的单胞如图 4.2-42 所示。刺针的截面通常是三角形的，以一定的角度（θ）和深度（l）往复穿刺作用于纤网，使几层叠加起来的纤网中的纤维在织物的厚度方向形成交缠。

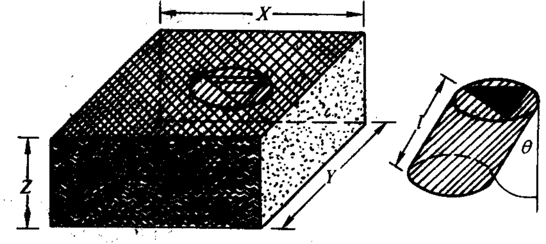


图 4.2-42 针刺毡的单胞

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

设针刺前纤网的纤维体积分数为 V_f，经针刺后毡的纤维体积分数为：

$$V_{毡} = V_f \frac{l}{z} \times \frac{\eta}{\cos\theta} \tag{4.2-109}$$

式中，η 为与针刺密度相关的参数，等于刺针作用面积（A_p）与单胞面积（A_c）之比。

$$\eta = A_p / A_c \tag{4.2-110}$$

若刺针穿透纤网的厚度，即：$l/z=1$，则式（4.2-109）变为如下形式：

$$V_{毡} = V_f \frac{\eta}{\cos\theta} \tag{4.2-111}$$

从关系式（4.2-109）或式（4.2-111）可以看出，针刺毡的纤维体积分数与针刺角（θ）密切相关。随着 θ 角的增加，所获得的针刺毡的体积分数逐渐增加。显然，当针刺角 $\theta=0$ 时，针刺毡的纤维体积分数最低。

3 小结

纺织复合材料的性能不仅取决于纤维和基体材料的性能，更重要的是纺织结构的组成将对最终的材料性能产生不可忽视的影响。选择何种纺织结构作为复合材料增强结构的形式将取决如下的因素：①对面内性能的需求，将要求所选择的纺织方法能提供给定的面内纤维取向分布；②对厚度方向的性能需求，将要求所选择的纺织方法能提供三维成形的可能；③对外形的需求，将要求要求所选择的纺织方法能提供净形（或准净形）加工的可能性。要合理评价这些因素的作用，关键在于了解从纤维到织物的成形过程中、纤维的性能如何被转化成为纺织结构的性能。更进一步，也就是说要从结构的角度来了解纺织复合材料在性能方面的演变过程。为此，本章重点讨论了纱线及不同种类织物的结构与性能，并在讨论中对那些与复合材料性能相关的参数给予适当的关注。

纱线是一维形式的纺织结构，绝大多数纺织结构的基础。本章在第1节简要介绍了纱线细度的概念及计算方法，纱线的捻度及其对纱线结构的影响，分析了纱线的捻度对纱线拉伸性能的影响。

通过不同的纺织加工方法，可使一维形式的纤维（或纱线）由相互交织缠结形成二维以及三维形式的纺织结构——纺织预成形件。由于交织缠结的特征不同，不同纺织结构中的纤维取向不同，所能达到的最大纤维体积分数也不同，从而所体现出的性能特征存在相当大的区别。在本章的第2节中介绍了几种典型的纺织结构，从几何的角度分析了纺织结构的构成、以及纺织结构的构成与主要力学性能间的关系。

用于纺织复合材料的典型纺织结构见表4.2-4。表中列出了各种纺织结构的纤维取向角、体积分数的参考范围以及主要的加工工艺参数。应该指出的是，表中列出的关于纤维取向角和体积分数的范围仅是理论上的数值，由于纱线的变形，在制造过程中所获得的实际数值完全有可能超出表中所给出的范围。但是，纱线的变形必然使所获得的纺织结构产生一定程度的变形，将导致最终材料的性能偏离期望值。

表 4.2-4 典型纺织结构及其主要参考参数

纺织结构类型	纤维取向角/（°）	纤维体积分数/%	主要工艺参数
纱线	θ—纱线表面纤维的取向角		纱线张力，径向压力，
无捻粗纱	$\theta=0$	0.6～0.8	纤维直径，纤维根数
弱捻纱线	$\theta=5\sim10$	0.7～0.9	捻度
机织物	θ_f—纱线在平面内的取向角		纱线中纤维填充因子，
	θ—纱线在厚度上的取向角		织物紧度，
二维二向	$\theta_f=0/90$，$\theta=30\sim60$	约0.5	经纬纱线密度，
二维三向	$\theta_f=0/\pm30\sim60$，$\theta=30\sim60$	约0.5	经纬向密度，
三维	$\theta_f=0/90$，$\theta=30\sim60$	约0.5	织物组织
非织造织物	θ_x，θ_y，θ_z—纤维在 X，Y，Z 轴向的取向角		（二维）织物中的纤维含量，纤维分布
	θ_{xy}—纤维在织物平面的取向角		（三维正交）纱线中的纤维填充因子，纱线截面，
二维	θ_{xy}=平面内均匀分布，θ_z	0.2～0.4	
三维正交	θ_x，θ_y，θ_z	0.4～0.6	纱线线密度
针织物	θ_s—线圈纱线的取向角		纱线中纤维填充因子，
	θ_i—衬垫纱线的取向角		织物紧度，
二维纬编	$\theta_s=30\sim60$	0.2～0.3	纱线线密度，
三维经编	$\theta_s=30\sim60$，$\theta_i=0/90/\pm30\sim60$	0.3～0.6	线圈密度，织物组织
编织物	θ—编织角		纱线中纤维填充因子，
二维	$\theta=10\sim80$	0.5～0.7	织物紧度，编织纱线密度，
三维	$\theta=10\sim45$	0.4～0.6	节距，编织组织，编织锭数

本章所介绍的纺织结构分析模型，有一些是十分经典的，但至今还在经常引用；另一些是受纺织复合材料研究工作的推动，近年来新发展的。介绍这些模型的意义在于从根本上了解纺织复合材料力学性能的相关因素及因素间的关系，有利于纺织复合材料力学性能分析软件的开发。当然，有些模型的假设条件还是过于理想化，与实际情况存在着相当的差别。因此在使用中应根据不同的情况给予适当的修正。

编写：丁 辛（东华大学）

第 3 章　纺织复合材料的制备技术

纺织复合材料由纺织增强结构物和基体材料组成。纺织增强结构物是纱线（或长丝）通过纺织加工方法所制成的纤维集合体，它包括二维增强结构（如非织造物、机织物或针织物）和三维增强结构（如三维机织、针织、缝合或编织）等。制备纺织复合材料所采用的基体主要有聚合物（包括热固性和热塑性聚合物）、金属、陶瓷、碳等。将增强纤维或纱线通过纺织加工技术制成预型件，再采用各种复合成形技术将基体材料充填入预型件的纤维之间并经固化，可制得纺织复合材料。纺织复合材料的典型制造过程见图 4.3-1，不同的制造方法决定了纺织复合材料制品的性能、生产效率及制造成本。

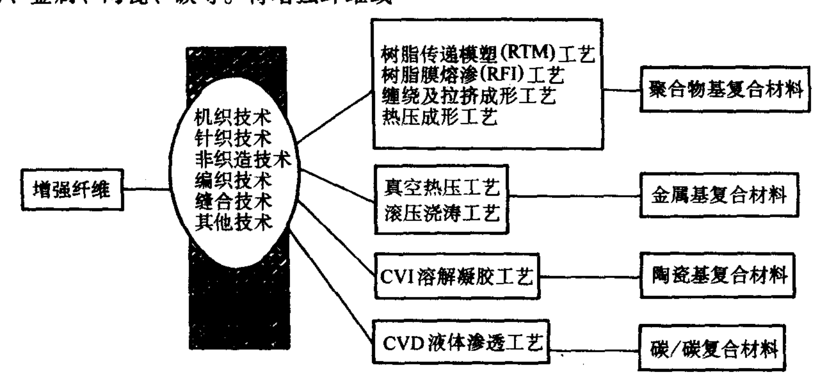


图 4.3-1　纺织复合材料的加工过程及制备技术

1　纺织复合材料的基本构成

1.1　增强纤维

增强纤维在纺织复合材料中主要起承载作用。用于加工纺织复合材料的增强纤维是一种柔性线性材料，其直径为几微米至数十微米。常用的增强纤维有碳纤维、玻璃纤维、芳纶纤维、超高分子量聚乙烯纤维与陶瓷纤维等。和传统的纺织材料相比，它们一般较硬、较脆，因此在纺织加工中通常需做特殊的处理，如采用上浆工艺对增强纤维表面进行涂覆，增加纤维束的集束性能，以有利于纺织加工并改善复合材料的力学性能。上浆所用的浆料有多种多样，包括高聚物成膜材料，如聚乙烯醇（PVA）、聚醋酸乙烯酯（PVAc）；增黏剂，如氧化硅以及其他化学改性剂如碳化硅等。浆料和增强纤维的化学配伍性要好，不应损伤增强纤维和基体界面间的力学性能。

1.2　基体材料

用于纺织复合材料的基体材料有树脂（包括热固性、热塑性树脂）、橡胶、陶瓷、碳以及金属等。它们的作用是粘接纤维、传递载荷和保护纤维不受环境的影响。不同的应用场合要求使用不同的基体材料。

1）热固性树脂基体　热固性树脂是指在热和化学固化剂等的作用下，能发生交联反应而成为不熔不溶状态的树脂。常用的热固性树脂有环氧树脂、不饱和聚酯树脂、聚酰亚胺、双马来酰亚胺树脂、酚醛树脂和脲醛等。它们一般都是各向同性的，且加热不会熔化，达到变形温度时失去刚度，即为使用上限温度。

2）热塑性树脂基体　热塑性树脂是指具有线型或分枝型结构的有机高分子化合物，其分子间没有交联，材料的强度和刚度主要由单体链节所固有的性质及其高分子所贡献。热塑性树脂基体主要有聚乙烯、聚丙烯、聚酯、聚酰胺、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚醚酮、聚醚醚酮、聚醚砜以及聚苯硫醚树脂等。其特点是遇热软化或熔融而处于可塑性状态，冷却后又变得坚硬，而且这一过程可以反复进行。热塑性树脂具有断裂韧性好、抗冲击性强、成形工艺简单、制造成本低和可以重复使用等许多优点，但也存在不少不足之处，如树脂的强度、硬度、耐热性、尺寸精度等较低，线胀系数较大，力学性能受温度影响较大等。

3）陶瓷基体　陶瓷基体主要指氧化物陶瓷、氮化物陶瓷、碳化物陶瓷和玻璃等无机非金属材料，如氧化铝（Al_2O_3）、氧化锆（ZrO_2）、氮化硅（Si_3N_4）、氮化硼（BN）、氮化铝（AlN）、碳化硅（SiC）、碳化锆（ZrC）、碳化铬（Cr_3C_2）、碳化钨（WC）、硼硅玻璃、铝硅玻璃、高硅氧玻璃和锂铝硅微晶玻璃等。其原料主要成分是高纯度颗粒状粉末，通常采用固相法、气相法、液相法、球磨法及综合法制得。陶瓷基体具有很高的硬度、模量和耐高温性能，可用于发动机部件、耐高温烧蚀的结构件、刹车片和各种刀具等。其缺点是性脆且对裂口非常敏感，界面粘接强度低，结构可靠性较差。

4）碳基体　碳基体包括碳、碳化物等含碳陶瓷材料。它们通常采用碳化或化学沉积工艺，主要应用于高温烧蚀、刹车结构和刀具等的基体材料。碳基体具有优异的耐高温、耐腐蚀和抗氧化性能，同时具有高导电、耐热和耐热冲击等优良特性。其弱点是性脆和界面粘接强度较低。

5）金属基体　金属基体主要是铝、铜、镁、钨、镍、钛和锰等金属及其合金，其中以铝基为多。用于航空、航天、汽车以及各类先进武器等结构件的复合材料一般要求有较高的比强度、比刚度以及结构效率，因此大多选用铝及铝合金、镁及镁合金和镍及镍合金作为基体，目前已研制出能在 1 000℃以上高温环境下使用的镍基复合材料。金属基体的另一重要应用领域是用来开发一些功能型复合材料，如用于电子工业的碳纤维增强铝基或铜基复合材料、用于耐磨零件的陶瓷纤维增强铝基、镁基或铜基复合材料以及用于化学工业耐腐蚀的碳纤维（石墨）增强铅（合金）基复合材料等。目前金属基体的主要问题是界面粘接弱和成本较高。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

2 二维纺织预成形件的制备技术

2.1 机织技术

2.1.1 二向机织

二向机织工艺为纺织复合材料制备提供了一种大规模生产纺织预成形件的低成本方法，它是将经纱和纬纱分别沿 0°和 90°方向延伸并且相互交织，形成织物。图 4.3-2 是二向机织工艺的原理图。

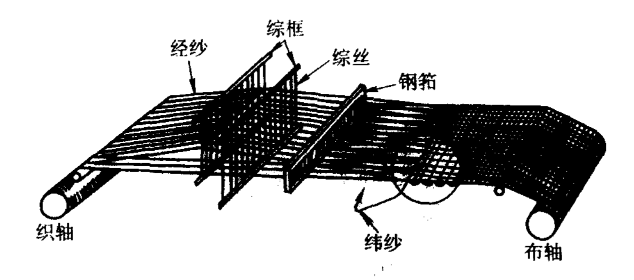


图 4.3-2 二向机织工艺的原理图

织造过程中，经纱在综框的作用下分成上下层，形成梭口。纬纱受载纬器（梭子或其他的形式）的牵引进入梭道，然后由钢筘推向织物前缘并与经纱产生交织。上述运动周而复始，而织好的织物被卷绕在卷布轴上。现代织机可分为有梭织机和无梭织机两大类。有梭织机织造的织物特征是在织物两侧形成平整光滑的布边。但由于梭子的截面尺寸较大，要求梭口的尺寸相应增加，这将导致较大的经纱负荷；并且梭子的重量较重，影响了织造速度和效率的提高。现代织造通常采用高速无梭织机，如应用较小尺寸的载纬器或高压流体（压缩空气或水）将纬纱引过梭口。无梭织机的载纬器每次仅携带一根纬纱通过梭口，其本身并不具备贮存纬纱卷装的功能，因此载纬器的截面尺寸较小，对梭口尺寸的要求比有梭织机要小得多，经纱因开口所导致的负荷也相应较小。由于每根纬纱在引纬时必须被剪断，则在织物两侧边缘留下纬纱的端头，形成所谓的"毛边"。

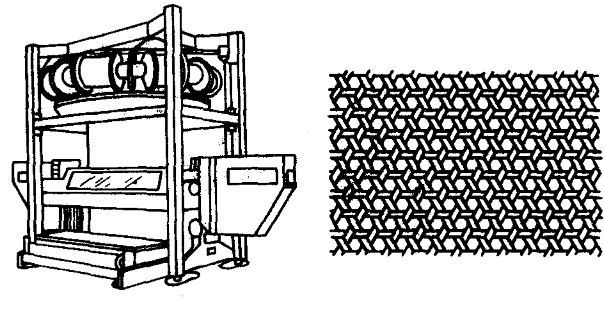
每组不同织造规律的纱线必须设置在不同的综框内，并由综框带动做有规律的上下运动。不同的综框组合和不同的综框运动规律决定了预型件的组织结构，如平纹、斜纹或缎纹组织等。

二向机织预型件在经向和纬向都展示了很好的尺寸稳定性，其缺点是织物的各向异性以及较低的面内抗剪性能。

2.1.2 三向机织

三向机织工艺打破了传统二向机织物的构成方式，代之由三组纱线相互以 60°的角度交织而形成织物。图 4.3-3 是美国 Barber Colman 公司制造的 TW－2000 型三向机织的外形图。经纱自上而下由八个单独的经轴送出，然后经过后梁、经停装置、分纱筘和经纱长度补偿装置，再向下进入梭口形成机构。织机的梭口形成机构中有开口综片，每一开口综片的综眼中穿有经纱，综片由共轭凸轮通过连杆等零件传动，从而使经纱形成梭口。织造过程中综片还受移综机构的控制而沿纬纱方向作间歇式运动。纬纱头端自织机左侧的筒子上拉出，然后由一对刚性剑杆引过梭口。打纬机构共有两个梳形打手，它分别安装在织口区的两侧，轮流将引入梭口的纬纱向下打入织口。织好的织物被卷绕在卷布轴上。三向机织物没有边组织，其布边需要借助于自身的组织循环来构成。

目前人们已开发出平纹和双平纹两种基础组织的三向织物，主要用于飞艇、气垫船的基布等。这种织物具有优良的撕裂强度，并且比二向机织物有较突出的各向同性，此外在织物的抗顶破方面也有独特优点，结构形态稳定性较好。其主要缺点是织机的产品适应性差且生产效率低；另外，产品的用途也较窄。

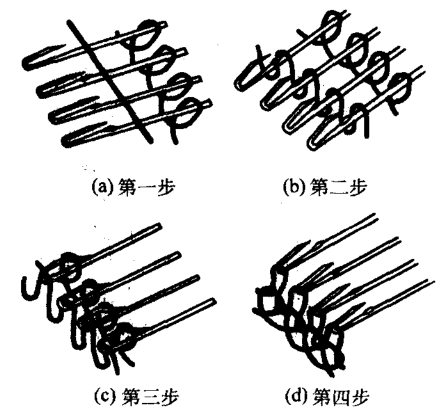


(a) 三向织机外形图　　(b) 三向织物结构图

图 4.3-3 三向织机与三向织物结构图

2.2 针织技术

针织是将单一系统纱线沿经向或纬向串套形成具有线圈结构织物的过程。图 4.3-4 是针织工艺成圈过程的示意图。图中织针上已套有旧线圈，垫放在针杆上的新纱线由沉降片弯成线圈，然后由织针带着新线圈穿过旧线圈（此时针钩由压片压下，以免钩入旧线圈），再使旧线圈从针上脱下套到新线圈上，这样就形成了一个横列。如此反复即可成形针织物。



(a) 第一步　　(b) 第二步

(c) 第三步　　(d) 第四步

图 4.3-4 针织工艺成圈过程示意图

根据加工原理的不同，针织分为纬编和经编两种。纱线沿 90°（纬向）方向串套形成具有线圈结构的工艺称为纬编，沿 0°方向（经向）串套形成具有线圈结构的针织工艺称为经编。两种工艺中线圈的形成稍有不同。在纬编中针床一周形成一个完整的线圈组织循环，而不像经编那样在一个组织循环中由单根针作用形成线圈。这两种织物的基本组织结构分别见图 4.3-5a、b。普通经编或纬编织物结构较为松软，较少作为复合材料的增强结构使用。为了提高针织物的刚度，可在织物的经向或纬向衬垫纱线，这就衍生出多种针织结构，如衬经针织结构、衬纬针织结构或衬经衬纬针织结构等。图 4.3-5c、d、e 分别表示三种不同衬垫方式的经编织物。

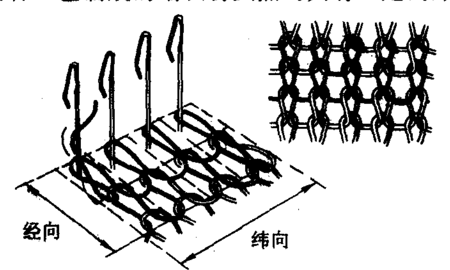
经编与纬编针织物都可用作复合材料的增强结构，特别是作为柔性复合材料增强结构。针织物具有较好的柔韧性以及良好的复合材料成形性能，但由于织物中存在大量线圈，用其制成复合材料的纤维体积分数较低。

2.3 编织技术

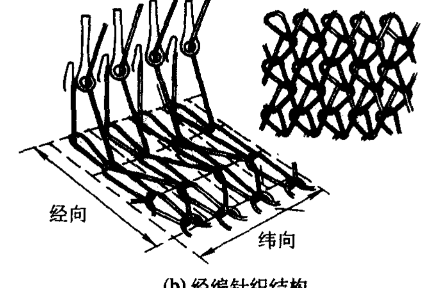
虽然编织在传统的纺织加工中不是一种主要的生产工艺，但它却是生产纺织复合材料预成形件的最重要的一种方法。编织是由三根及以上的纱线体系按不同的规律同时运

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

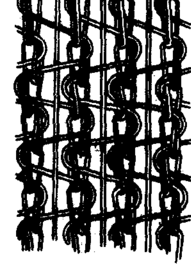
动，相互交织而形成织物的过程。它可分为圆形和平面编织两种工艺。这两种工艺制成的编织物虽然均具有一定的厚度，但与另两个方向的尺寸比较，其厚度可忽略不计，故通常将它们统称为二维编织物。



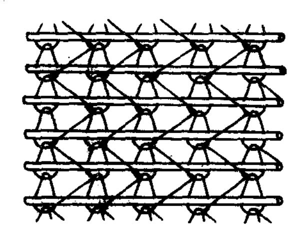
(a) 纬编针织结构



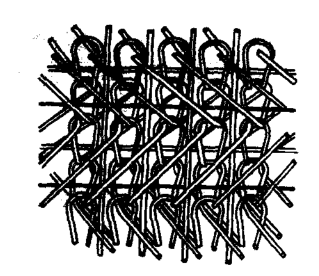
(b) 经编针织结构



(c) 衬经经编结构



(d) 衬纬经编针织结构



(e) 衬经衬纬经编结构

图 4.3-5　几种针织物的基本组织结构

2.3.1　圆形编织

在圆形编织工艺中，一般有一个编织纱系统。编织前，先根据所需要的织物结构确定所用的载纱器数目，并将这些载纱器按一定的规律排放在封闭的“8”字形轨道盘上，然后将卷绕着纱线的纱管安放在载纱器上，再把所有的纱线通过成形板集中在卷取装置上。编织时，如图 4.3-6 所示，编织纱分为两组，一组绕机器中心顺时针回转，另一组逆时针回转。载纱器沿封闭的“8”字形轨道进行内外交替转移，从而使两组纱线相互交叉形成管状编织结构。由于载纱器的运动速度是固定的，故圆形编织物的编织角会随着织物卷取速度而变化。

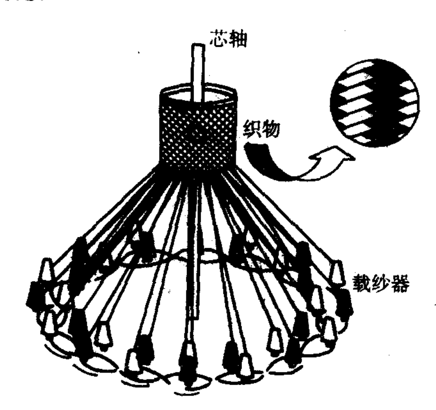


图 4.3-6　圆形编织工艺原理

在圆形编织中，如果将编织纱在一组轴向纱的表面回绕交织，即制得由芯纱和套管组成的实心编织带。广而推之，若采用某种形状的芯模代替上述实心编织带的芯纱，则可容易地生产出与芯模形状相似的编织结构，如图 4.3-7 所示。由于编织角可以在很大范围内变化，所以圆形编织的芯模截面的形状变化十分丰富，使复杂截面形状的编织预型件成为可能。

2.3.2　平面编织

与圆形编织工艺不同，平面编织机的“8”字形轨道不形成封闭，如图 4.3-8 所示。在平面编织机中，当载纱器到达其循环的端点后，从“8”字形轨道的一侧绕到另一侧。因此在纱线到达织物的边缘后，它就会改变原先的运动方向。如此反复，即形成平面编织预型件。

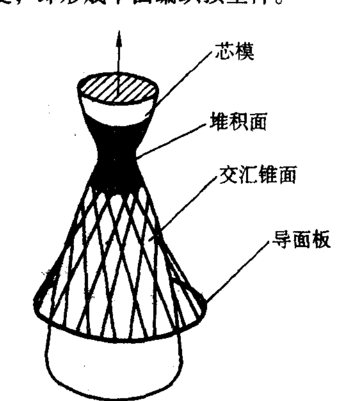


图 4.3-7　在芯模上编织成形

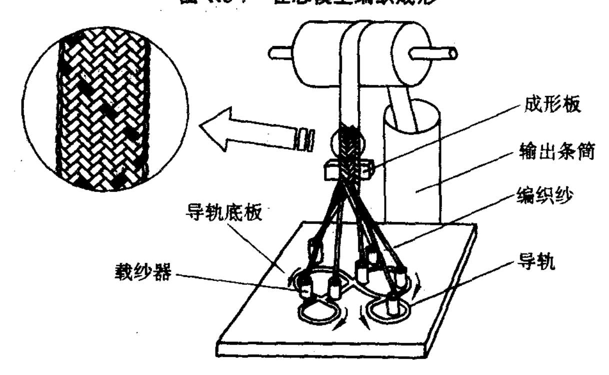
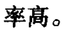


图 4.3-8　平面编织工艺原理

编织预型件具有优异的仿形加工性以及良好的力学性能，已被广泛用于制造各种异形截面的纺织预成形件，其缺点是生产效率较低，且制品的尺寸受到一定限制。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET



2.4　非织造技术

非织造织物是指由纤维不经传统织造工序而直接形成的网状或絮状的纤维集合体。它是一种将增强纤维开松并制成纤网，然后借助于机械或化学的结合力将纤网内的纤维固结而制成非织造织物的过程。与传统纺织加工技术（如机织、针织或编织）相比，这种工艺省去了纺纱与织造两个中间环节，直接将散状纤维制成絮片制品，生产成本低，生产效率高。

非织造织物的制造有两个主要步骤：纤维成网和纤网内纤维固结。

2.4.1　纤维成网

图 4.3-9 表示利用分梳原理将散状纤维加工成非织造织物的过程。这种工艺使用了包有针布的滚筒（锡林、道夫、工作辊和剥取辊），将杂乱无章的纤维分梳成排列规则的单纤维，然后通过纤维的转移和凝聚作用形成薄网或絮片。

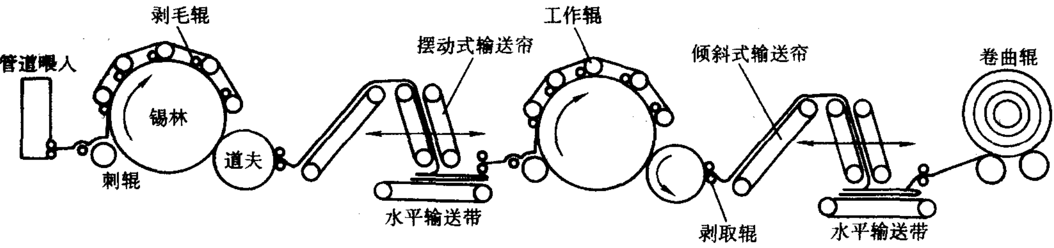


图 4.3-9　梳理成网工艺原理示意图

梳理机通常使纤维沿纤网运动的方向排列（机器方向，用 MD 表示），纤网的纵向强力要比横向（用 CD 表示）强力大，MD 与 CD 的强力比值大约是 10:1。工艺过程中如果有纤网交叉叠合，纤维的排列方向就会由纵向变为横向；如果在连续输送纤网的同时，又将纤网折叠起来，就会出现纤维排列的不规则现象，从而使 MD 与 CD 方向上的强度较为接近。根据上述原理，一些梳理机通过增加杂乱辊或通过控制各滚筒速度使纤维尽量不在同一方向上排列。

另一种使纤维尽量不排成同一方向的方法，就是让包缠有金属针布的罗拉上（梳理机和开松系统）剥下的开松纤维进入气流中，然后将纤维凝聚在慢速移动的筛网或尘笼上，这种生产方法通常被称为气流成网法。除了输送纤维之外，气流还可作为纤维的分散介质，将纤维制造和纤维成网结合到同一工序中。纺粘法和熔喷法非织造织物就是利用这种原理进行生产的，只是在它们的工艺流程中，纤维的固结必须在卷曲之前进行。

2.4.2　纤维固结

当纤维通过非织造工艺形成网状或絮状材料时，纤维之间的结合力很小，纤网的强力较弱。要增大强力，必须使纤维间产生缠结或用附加的黏合剂使之固结。常用的纤维固结方法有针刺法、水刺法和化学黏合法等。

在针刺法中，刺针穿过纤维网，利用刺针的往复作用（见图 4.3-10a）将纤维在厚度方向上形成缠结，通过缠结增加纤维间相对滑动的难度以增加非织造织物的强度。这种工艺需要安装一个托板以便在针刺时托持纤网，同时还需要一块挡网板，在刺针退出时把织物从针上挡下。针刺可以在纤网的两面同时进行，而且穿透方向不一定与纤维网平面相垂直。

水刺法是通过细的水射流将纤网表面纤维带进纤网的内部，如图 4.3-10b 所示。大能量的射流会产生带孔的非织造织物，而小能量的射流由于不能完全穿透纤维网，只能使纤维网中的纤维产生缠结。和针刺工艺一样，纤维在水流喷射过程中也要有纤网的托持装置。输网帘或托板表面上的帘节大小，间隙和高度直接将影响纤维的缠结效果和非织造织物的外观。总的来说，水流对纤维的作用力要比针刺的小，因此水刺法非织造织物的结构通常比针刺生产的紧密度小，也更柔软。

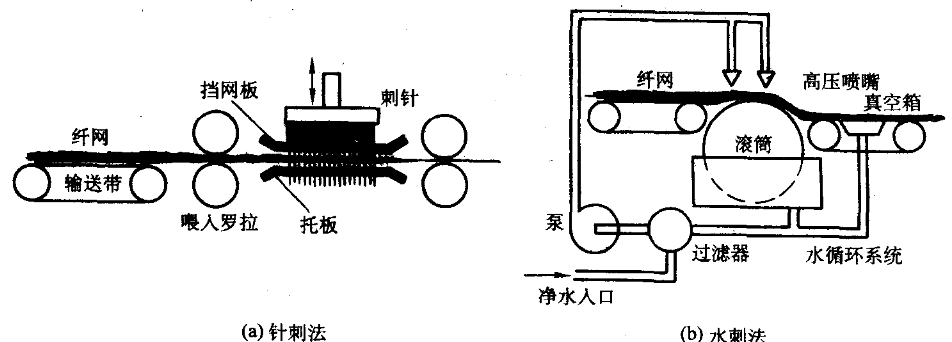


图 4.3-10　非织造工艺中纤维的固结方法

化学黏合法是通过加入黏合剂把纤网中的纤维黏合在一起。黏合剂以液态或固态存在于纤网之中，也可用本身含有黏合剂的纤维加入纤网中。黏合剂加入纤网的方式有喷洒、浸渍、挤压和压印等。与针刺、水刺法制造的非织造织物相比，黏合非织造织物通常手感偏硬。

3　三维纺织预成形件的制备技术

3.1　机织技术

二向机织预型件仅在 0°和 90°方向上拥有增强纤维，以其为增强的层板结构复合材料具有较低的抗冲击性能和层间强度。为改善机织复合材料的抗冲击和层间性能，可将各相邻纱线层进行连结（称为分层接结，该种结构有时称为 2.5 维机织结构），或在整个厚度方向上用另一组纱线将全部纱线层连结（称为贯穿接结），在织物的厚度方向上引入增强纤维，来增强复合材料厚度方向的力学性能。

3.1.1　多层机织

这种工艺利用了多层经纱或多层纬纱织造的方法，将若干经纱和纬纱层相互接结而形成三维机织预型件。图 4.3-11 所示为多层经纱织造的工艺原理图。地组织经纱 1 从织轴 3 上退绕，绕过经纱导杆 5，然后按其在厚度方向的不同层次，将这些经纱分为若干组，并分别穿入对应综框；与此同

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

时，接结组织经纱 2 从织轴 4 上退绕，通过导纱杆 6 后，穿入另一组综框 7、8。经纱的开口运动由综框的上下运动控制。当织造第一纬（从上而下）时，控制接结经的综框 8 提起，其余综框不动，形成梭口，纬纱引入，钢筘 9 前摆将纬纱打向织口；当织造第二纬时，控制接结经的综框 8 及第一层地组织经纱的综框提起，其余综框不动，纬纱引入；依此类推直到最下一根纬纱被引入。此时控制地组织经纱的综框已全部提起，让控制接结经的综框 7 提起、综框 8 落下，引入新纬纱列的第一根纱线（从下而上），打纬；接着控制倒数第一层地组织经纱的综框落下，第二纬引入，由此类推直到最上一根纬纱被引入，一个织物组织循环结束。

目前，利用普通机织已可以织造出由 17 层经纱和 18 层纬纱相互垂直、交叉铺层形成的三维机织预型件。由于工艺设计不同，织造出的预型件的结构和形状也不同，图 4.3-12 为几种三维机织预型件的结构示意图。其中，(a) 为正交接结结构，其预型件的纤维体积分数较高；(b) 为分层正交接结结构；(c) 为贯穿角联结构，其预型件较为柔软，织物的成形性能好；(d) 和 (e) 为两种空心梁结构，这种类型的织物通常需要在具有双层梭口的织机上织造。但对于某些空心梁结构（如管状结构等），也可利用“压扁-织造-还原”法先将管状结构转换为实心结构，在普通织机上完成织造，然后对了织物进行必要的裁减、折叠、修饰或展开，即获得需要的机织预型件。

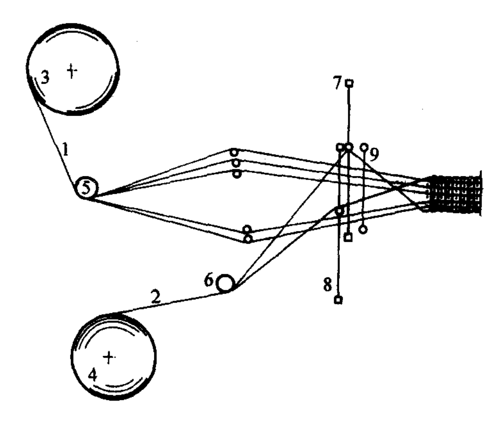
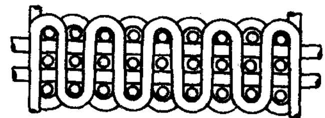
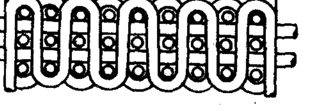
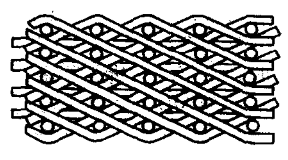


图 4.3-11 多层经纱织造工艺原理

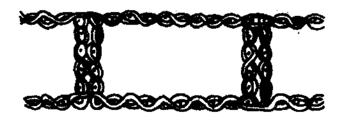



(a) 正交接结结构

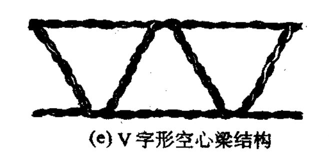
(b) 分层正交接结结构



(c) 贯穿角联结构



(d) 工字形空心梁结构



(e) V 字形空心梁结构

图 4.3-12 三维机织预型件结构示意图

3.1.2 三维正交织造

三维正交织造工艺是在专门的设备上，采用三组呈正交取向的纱线系统相互交叉排列而形成三维机织物的过程。它又可分为矩形织造法、圆形织造以及置换法织造等工艺。

1）矩形成形法　图 4.3-13 为三维矩形织造的工艺原理图。这种工艺有时也被称为直接成形法。三维机织物 1 的头端固定在前框架 2 的网格上。经纱 3 穿过筘 4、后框架 5 的导纱孔、尾架 6 的导纱孔，最后连接重锤 7。重锤给经纱恒定的张力。前后框架固定在机架 8 上。中间框架 9 在丝杆 10 的传动下，沿导柱 11 移动。中间框架上装有打纬机构、引纬机构、Z 向纱引入机构和勾边机构。

纬纱由引纬器引入经纱（轴向纱）层。当引纬器将纬纱送到织物对侧时，边纱针把边纱引入纬纱圈。引纬器返回时，边纱针握持纬纱圈而形成双纬。引纬时，一组引纬器把几根纬纱同时引入经纱层，而一组引纬器的数量与织物的纬纱层数是相同的。

Z 向纱由引纱管引入织物中。引纱管移到对侧后，静止不动。在此期间，引纬器把纬纱引入经纱层中。引纬结束后，引纱管开始退出经纱层。引纱管退出经纱层时，Z 向纱转向处被刚引入的纬纱握持，Z 向纱继续引入织物中。Z 向纱管有上下两组。上下两组的 Z 向纱管数之和与织物中 Z 向纱根数相等。Z 向纱管退出经纱层后，钢筘向前移动，把纬纱推向织物。

这种三维织造工艺的特点是不需要开口机构，设备机构较为简单。其缺点是 Z 向纱的引纱管及引纱器都需要较大的纱层间距才能顺利引入纱线。

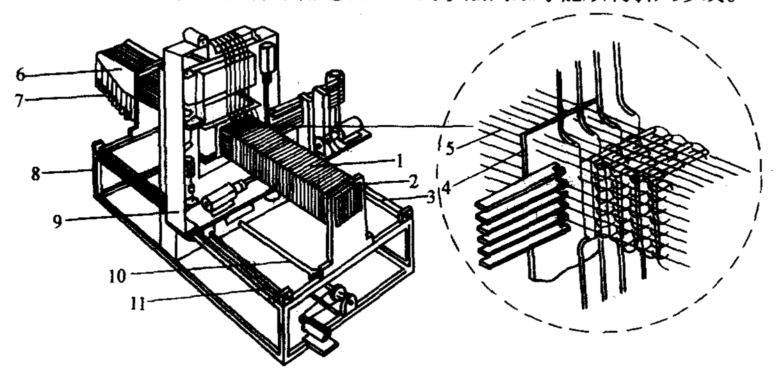


图 4.3-13 直接成形法工艺原理图

2) 圆形织造　圆形织造工艺是使三个呈正交排列的纱线系统通过部分开口、旋转引纬和轴向打纬来完成纱线的相互交织，并形成管状或棒状预型件的过程。这里，三个正交纱线系统是指沿芯轴方向排列的轴向纱、沿圆周方向排列的周向纱和沿着半径方向排列的径向纱。图 4.3-14 为 Yasui 等研制的一种三维圆形织造工艺示意图。

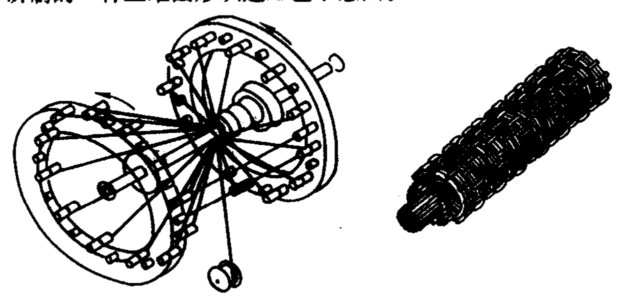


图 4.3-14　Yasui 等研制的圆形织造工艺及织物结构

Yasui 等的工艺采用了两只既可转动又可横向移动圆盘做贮纱器并兼作打纬装置。圆盘上分别装有 144 支筒管，这些筒管被分成 24 组，每组 6 支筒管，每组纱线形成织物的一个层。据称用这种装置能够生产出最多 24 层贯穿接结的圆形机织预型件。只是这种生产方式需要较大的开口运动，因此可能会对增强纤维造成一些损伤。

3) 置换法织造　图 4.3-15 所示是采用置换法织造三维矩形正交织物的工艺简图。这种工艺的主要原理是：在一方形底板上按设计的间距将一组空心管排列成矩形阵列。首先将 X 方向导纱架横移，引导经纱在空心管阵间穿过，形成第一组经纱铺层；随后 Y 方向导纱架沿纵动移动，形成一组与经纱垂直的纬纱铺层。以上动作交错反复进行。当达到规定的织物厚度后，用一组 Z 向纱线将空心管阵置换，即形成三维正交织物。

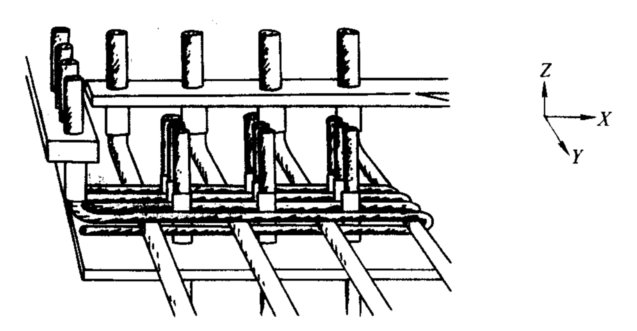


图 4.3-15　矩形置换法工艺原理图

Bruno 等提出了圆形置换法织造工艺，如图 4.3-16 所示。这种工艺首先让金属杆插入穿刺体骨架，作为织物的临时轴向单元，然后让织机在轴向单元之间沿周向或径向自动编织。通过控制周向、径向和轴向纱线实现连续化织造，最后再自动用纱线代替原轴向金属棒，制得空心管状正交织物。据称利用这种织造工艺，径向和周向纱线的最小间距可达 1.5 mm，轴向最小可达 0.2 mm，纤维体积分数为 35% ~ 55%。

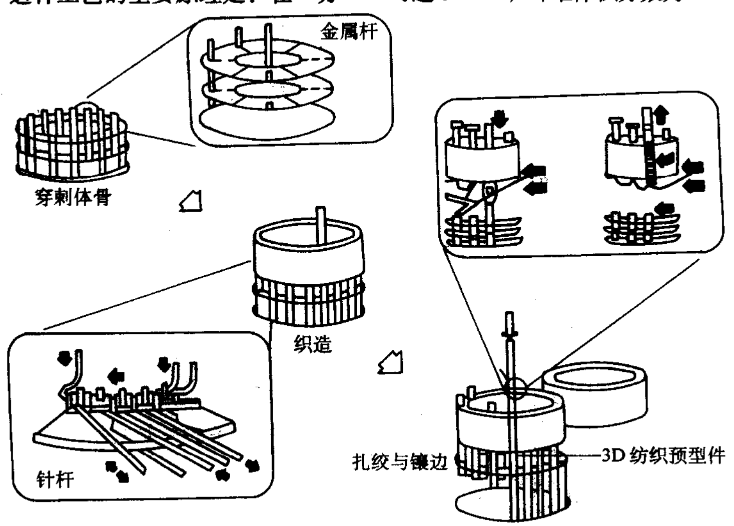


图 4.3-16　圆形置换法工艺原理

3.1.3　浮纹织造

尽管在织物厚度方向上引入增强纤维，提高了复合材料的层间力学性能，但是由于三维机织物面内仅有经向和纬向两种增强纤维，故用这种预型件制备的复合材料仍表现出较弱的面内剪切性能。通过引入偏轴纤维层可提高复合材料的平面剪切性能，这样就出现了多种织造技术。

图 4.3-17a 为 Ruzand 和 Guenot 提出的一种基于浮纹法的织造技术。织造过程中，安装于织物上下方的若干组导纱器分别以相反的方向沿织物幅宽方向移动，在织物表面形成两组方向相反的斜向浮纹线，如图 4.3-17b 所示（图中仅为一个表面）。这些斜向浮纹线穿过纬纱和经纱，然后固定在相应位置上，从而使织物能够形成一整体结构。这类结构中，斜向纱只能出现于预型件的上下表面，在其结构的中间层缺乏斜向纱，故这一方法仅能生产分层角联接结的三维机织预型件。

Farley 改进了 Ruzand 和 Guenot 所提出浮纹织造技术。他设计的浮纹织造设备中，导纱杆由多个带槽的针杆组成。这些针杆被固定在握持器上，由它来提供偏轴纱，而握持器则被安装在可横向移动穿过织物的导轨上，整个机构被置于开口机构的前方。偏轴纱线穿过针眼后，在设计要求的横向位置上使针杆垂直移动形成梭口，然后通过剑杆引入纬纱。采用这种方法，偏轴纱层能够被放置在织物中的任意层，从而形成内锁偏轴的纱线层。

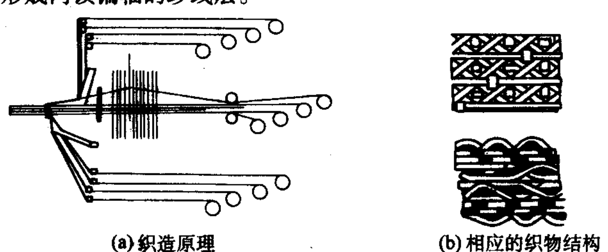
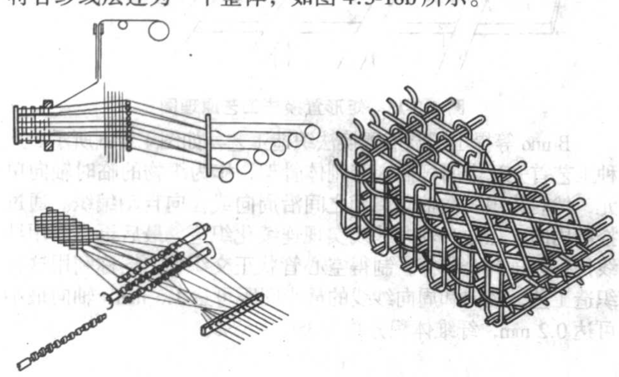


图 4.3-17　Ruzand 和 Guenot 的浮纹织造工艺及织物结构

3.1.4 多层多轴向三维织造

浮纹织造工艺主要是通过对传统织机做部分改造，使之能制织具有三维结构的机织预型件。受织造原理的制约，其织造效率通常较低，为此一些专门的三维织造技术应运而生。

图 4.3-18a 为 Anahara 等研制的五轴向三维织造专利的工艺示意图。利用此工艺制备的预型件除在三个正交方向上拥有增强纱线外，在面内还有 ± θ 两个方向的偏轴增强纱线。这些偏轴纱线的运动由一组螺杆机构控制。螺杆机构旋转时，引导偏轴纱线横穿整个织物宽度，当其到达织物边缘后，再从下折回向织物另一边缘运动。如此反复，故织物中偏轴纱线的方向始终在（+θ/−θ）与（−θ/+θ）之间交替变化。纬纱及贯穿织物厚度方向的纱线（Z 纱）分别通过两组剑杆引入，其中，Z 纱与纬纱、经纱和偏轴纱产生锁接，将各纱线层连为一个整体，如图 4.3-18b 所示。



(a) 螺旋杆织造机构　　(b) 织物结构

图 4.3-18 Anahara 等的多层多轴向的织造工艺及织物结构

3.1.5 三维多轴向织造

三维多轴向织造工艺摒弃了“纱线层”的概念，它采用将不同取向系统的纱线在空间相互交织排列的方法而形成网状结构。图 4.3-19 为 Bilisik 等研制的一种三维多轴向织造工艺示意图。经纱从筒管上退下来，穿过按所需横截面形状排列成阵列的管状剑杆单元组。与此同时，偏轴纱线从筒管上退绕，在另一组管状剑杆单元的引导下，在预型件中形成面内倾斜纱线。纬纱及 Z 向纱借助于一组针杆在一列经纱与偏轴纱之间穿过，然后将这些纱锁定在某一位置上。该工艺允许将偏轴纱放置在预型件厚度方向上的任何层，然而由于偏轴纱不能完全穿过织物宽度方向，所得到的偏轴纱结构是不均匀的。

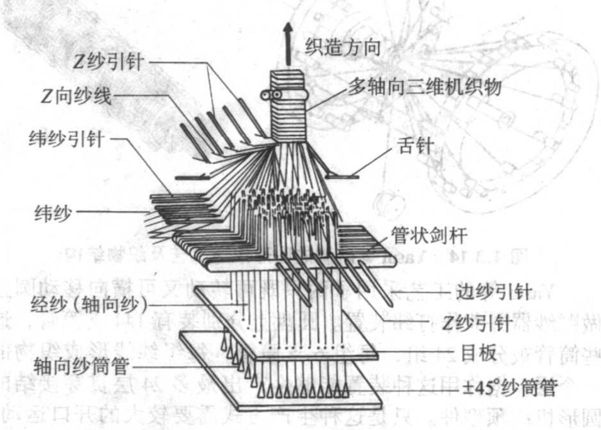
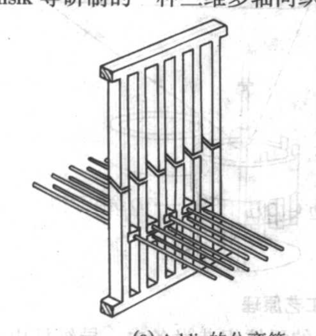


图 4.3-19 Bilisik 等的三维多轴向织造工艺示意图

另一种较典型的三维多轴向织造技术是由 Addis 研制的基于分离筘和提花机的织造工艺。这一系统的独特之处是所使用的分离筘（见图 4.3-20a）由上下两部分组成，其中上半部分能沿织物幅宽方向作横向移动，下半部分则固定不动。系统中的提花开口装置用于控制经纱位于分离筘中的上下位置，当经纱处于分离筘的上部分时，它能随钢筘发生横向移动。利用分离筘的这一特点，可容易地在织物中形成具有复杂形态的偏轴纱线。采用在种工艺生产出的预型件结构如图 4.3-20b 所示，它是在两层纬纱之间夹持一层偏轴纱线所形成的三明治结构，并通过经纱连为一个整体。



(a) Addis的分离筘　　(b) 预型件结构

图 4.3-20 Addis 的分离筘及织物结构示意图

3.2 针织技术

针织技术是一种潜在的能高速生产三维纺织预成形件的加工方法。事实上纬编工艺很早就被用来生产三维针织物，如各式内衣、帽子或手套等。从结构形式上分析，它们非常适合于三维复合材料的骨架结构，特别是柔性复合材料。然而这类织物的纤维体积分数较低，使其应用受到一定限制。基于上述考虑，近年来纤维体积分数较高的经编技术开始受到人们的重视，尤其是多轴向经编织工艺（MWK）与间隔织物（包括经编和纬编织物）织造工艺。

3.2.1 多轴向经编

多轴向经编织工艺是把 0°的经纱层、90°的纬纱层以及 ± θ 的偏轴纱线层依次铺设，然后用一把满穿的梳栉做经平或编链运动而将各纱线层固接在一起的过程，如图 4.3-21 所示。

多轴向经编织物的主要特点是增强纱线的强度利用率较高，织物的成形性能较好，同时由于允许采用非织造织物作为多轴向经编织物的表面，故可提供更好的基体浸渍和涂覆性能。目前，多轴向经编织物主要是在 KARL MAYER 公司和 LIBA 公司出品的多轴向经编机上生产。前者的多轴向经编机织出的织物是光边结构，节约纱线。同时由于经纱和偏轴纱线能够有规律地垫入织针之间，衬纬纱垫在针背，不会使线圈发生变形，亦不会被织物刺破而导致纤维损伤。其缺点是产量较低（织物幅宽 1.6 m，车速 300 ~ 400 r/min），占地面积也较大。后者的多轴向经编织物织出的织物是毛边结构，需要剪布边，纱线浪费较大，而且偏轴纱线先铺覆再衬入，有被上升织针刺破的可能。但是 LIBA 的多轴向经编机的纱线行程较短，因此纱线张力易控制，设备产量也较高（织物幅宽 2.5 m，车速 500 ~ 600 r/min）。

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

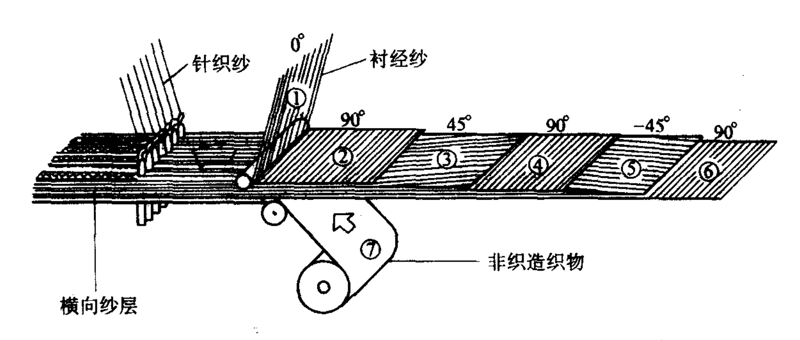
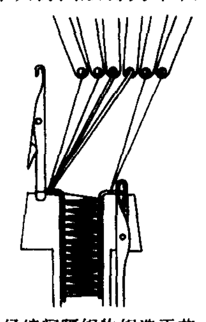


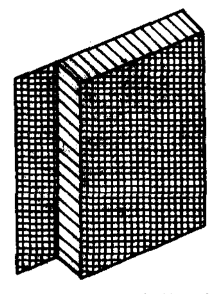
图 4.3-21　多轴向经编系统示意图

3.2.2　经编间隔织造

经编间隔织物是指在双针床拉舍尔经编机上，将两个针织物面层用纱线连接而构成的夹芯织物。实践中，该织物至少需要两个上下面层纱线系统和一个间隔纱线系统才能编织而成。间隔纱线系统通常使用单丝，它贯穿于两个织物面层之间，并在其间形成一个间隔层。根据产品要求，两个织物面层可以具有不同的的密度或花型组织。理论上要求编织时最少用 4 把梳栉，一般采用 5～7 把，如图 4.3-22a 所示。连接两个织物面层纱线的线密度由两织物层的间距和采用的梳栉个数确定。针床之间的距离在一定范围内可调节，它与间隔织物的间隔距离相关。图 4.3-22b 为采用该工艺制成的两个针织物面层皆为平纹结构的经编间隔织物。



(a) 经编间隔织物织造工艺



(b) 经编间隔织物结构示意图

图 4.3-22　经编间隔织物织造工艺

最近人们开发了在双针床拉舍尔经编机上织造 3D 经编间隔织物的新工艺。这种工艺除了使用传统的经编结构外，还在地织物结构中采用了 DOS（Directionally Oriented Structures）技术，在使用前后针床上分别织出的两个织物面层和中间纱线连接 3D 结构的同时，还可在经编地结构中以衬经衬纬的方式织入平行和无卷曲的经纱，由此提高了经编间隔织物的面内性能。

3.2.3　纬编间隔织造

纬编间隔织物是指在针织横机或圆机上，将两个针织物面层借助于一定方式实现连接而构成的夹芯织物。目前国际上主要是在针织横机上生产 3D 纬编间隔织物。按两个织物面层连接方式的不同，它又可分为纱线集圈连接和织物层连接两种工艺。

（1）纱线集圈连接工艺

图 4.3-23 所示为用纱线集圈方式连接两独立织物面层的织造工艺。图中 B 表示后针床，F 表示前针床。由前后两个针床编织出两个独立的乔赛织物，然后用集圈线圈连接在一起。连接纱线的密度可以调节。在编织横列 3 和 4 时，所有的织针都编织集圈线圈，以获得最大的连接纱线密度。两片织物结构之间的间隔大小取决于两针床之间的距离。在大多数情况下，这种距离是十分有限的，因此要增加织物面层之间的间隔，宜使用织物层来连接两个织物面层。

（2）织物层连接工艺

通过改变连接织物的组织循环数，能够改变两织物面层间距，从而使纬编间隔织物的厚度具有很大的变化范围。然而应该指出的是，织物层连接的针织工艺不仅取决于连接织物的结构，还取决于连接的方向（相对于两独立织物面层，连接层可以是垂直的、倾斜的或其他的形式）。常用的织物层连接工艺包括带线圈转移和不带线圈转移两种。

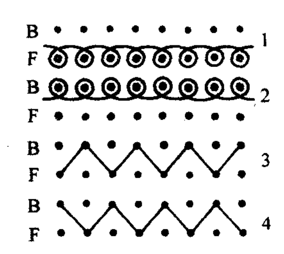
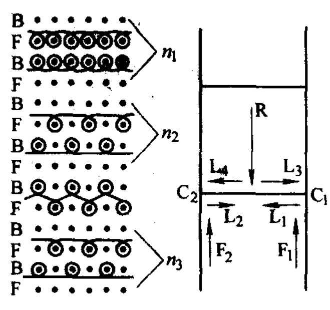
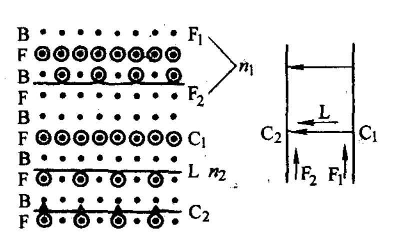


图 4.3-23　纱线集圈连接工艺

图 4.3-24a 为没有线圈转移的编织工艺图，相应的间隔织物形成步骤如下：



(a) 没有线圈转移



(b) 有线圈转移

图 4.3-24　织物层连接工艺

1）前后针床轮流满针编织形成两片独立的织物面层 F_1 和 F_2，根据织物长度确定横列的循环数 n_1。

2）前后针床轮流隔针编织连接织物 L_1 和 L_2，横列的循环数 n_2 依两织物面层间所需的距离定。

3）前后针床的另一半织针编织一横列 1×1 罗纹线圈形成筋 R，以连接 L_1 和 L_2。

4）编织连接织物 L_3 和 L_4 以回到 C_1、C_2 点，横列的循环数 n_3 同 L_1 和 L_2。

采用没有线圈转移针织工艺制成的间隔织物是双层的。其缺点是连接点 C_1、C_2 处的强度较低，这是因为编织连接织物时只使用了一半的织针的缘故。

为了改进没有线圈转移针织工艺的不足，人们开发了有线圈转移的编织工艺。图 4.3-24b 为这种改进工艺的原理图，相应的织物形成步骤说明如下：

1）前后针床轮流编织形成两片独立的织物面层 F_1 和 F_2（F_1 用奇数针，F_2 用偶数针），横列循环数 n_1 由织物长度确定；

2）采用集圈线圈或平针线圈工艺，用前针床的所有针编织连接横列 C_1。

3）在前针床上利用偶数针编织连接织物层 L，横列的循环数 n_2 由期望的织物间隔确定。

4）将织物层 L 的最后横列转移到由步骤 1）编出的织物的后针上，并由连接织物将织物面层 F_1 和 F_2 连接起来。

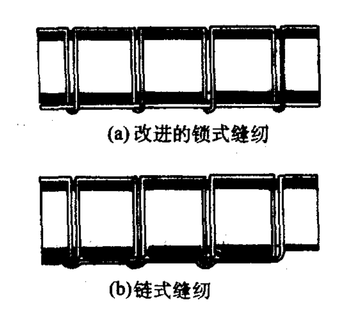
5）开始下一个编织循环。

与没有线圈转移的编织方法相比较，有线圈转移的编织方法所生成的纬编间隔织物更加柔软。移圈操作使一织物面层与另一面层很方便地连接。由于移圈器的使用，使得到线圈的针织被释放，这样相同的针能被用来编织不同的织物面层或者能静止一段时间，而不干扰连续的编织过程。

连接织物可选用的织物结构较多，如单面乔赛、双面乔赛、罗纹、双罗纹等组织均可连接织物结构。在横机上不仅能织出双面间隔织物，还能织出三层面的间隔织物。

3.3 缝合技术

缝合工艺是将多层织物沿其厚度方向用缝线缝合成纺织预成形件的方法，其技术方案是按预定方向铺放单向预浸料或织物层片（若预型件结构中有蒙皮或加强筋条，应先铺放蒙皮，后铺好成形的筋条），最后用缝线将其缝合成一个整体。缝合一般在经过改进的工业缝纫机上进行。实践中，常用的缝线为芳纶、涤纶和玻璃纤维，如果需要，也可以使用碳纤维。按针迹轨迹不同，缝合分为链式缝纫和锁式缝纫两种工艺，如图 4.3-25a、b 所示。缝纫时的缝合张力、缝合密度、缝纫走线深度以及行程方向是缝合织物的主要工艺参数，图 4.3-25c 示意了高速缝纫机的缝纫原理。



(a) 改进的锁式缝纫

(b) 链式缝纫

(c) 专用缝纫机缝纫原理

图 4.3-25 缝合工艺示意图

目前，人们已开发出一些用于提高缝合织物产量且自动化程度高的缝合工艺。例如：预缝-缝合法。这种工艺利用了多针床缝合机，能够一次将多种取向的基布（包括单向布）缝合在一起。对于大批量或缝合结构规律性变化的缝合织物的加工，这是一种提高其自动化水平的有效途径，尤其是在配套使用 CAD/CAM 裁剪机的场合。降低缝合机生产成本的另一种方法是大规模生产所谓的标准件（如具有“十”字形、“L”形、“T”形等结构的缝合件），然后再按需要的尺寸，切割成所需的预型件。

3.4 编织技术

三维编织是从二维编织发展起来的，但在机器构造、编织原理和织物结构方面，二者有着很大的不同。三维编织所织造的织物具有一定的厚度，这个厚度至少是编织纱直径的 3 倍，而且是一个不分层的整体结构，即在厚度方向上必然有编织纱通过并且交织。因此以三维整体编织结构增强的复合材料的性能，特别是厚度方向上的性能，会比二维编织结构增强复合材料的性能具有明显的优越性。在过去的 40 年里，人们对编织技术进行了较深入的研究。配合使用芯轴，二步法、四步法及多步法等三维编织工艺已经成功地用于生产各种纺织预型件，如各种截面形状的杆、柱、梁以及其他更精细的结构。

3.4.1 四步法

采用四步法编织工艺时，编织纱在机器导轨平台上的排列方式经过四个机器运动步骤后恢复到原来的排列方式。基本的四步法三维编织工艺见图 4.3-26，它通常只有一个纱线系统，即编织纱系统（根据需要，允许添加不参与编织的轴纱）。编织纱沿织物成形方向排列，在编织过程中每根编织纱按一定的规律同时运动，从而相互交织，形成一个不分层的三维整体结构。

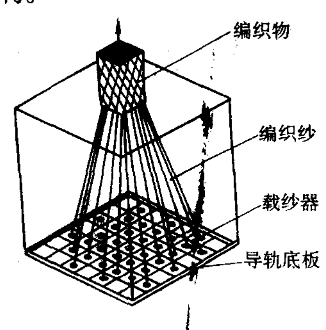


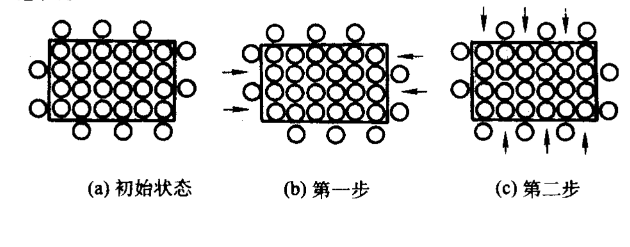
图 4.3-26 四步法三维编织工艺示意图

四步法编织是使每根纱线在织物中按不同的路径通过长、宽、厚三个方向，并且都不和织物成形方向平行，从而形成一个相互交织的三维四向结构。利用该工艺可以织造出多种纺织预型件，如圆管、锥套体、条带、I 形梁、T 形梁、L 形梁、Π 形梁及盒形梁等。四步法三维编织机从编织的预型件形状上分，有矩形编织机和圆形编织机两种基本形式，其区别在于机器底盘的形状及编织纱的排列形式。以下就以矩形编织和圆形编织两种基本形式为例，说明四步法编织的

基本原理。

(1) 矩形编织工艺

图 4.3-27 为编织一矩形横截面预型件时的工艺过程示意图。



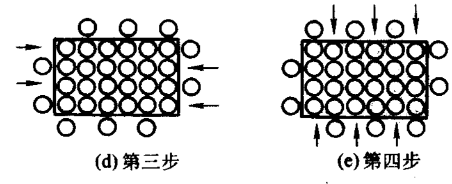


图 4.3-27　四步法矩形编织工艺过程示意图

图中方框内的编织纱按行和列排列成一个矩形，称为主体部分，通常以 $m \times n$ 表示，这里 m 是行数，n 是列数。在主体部分外面，再间隔排列编织纱，这部分编织纱称为边纱。根据编织物截面形状的不同，边纱在排列时要遵循一定规则，并要保证有主体纱和边纱所形成的每一行（或每一列）上的纱线根数要和另一行（或另一列）上的纱线相同。在编织过程中，由于纱线的运动，每一根编织纱在某一时刻可能是主体纱，而在另一时刻则可能是边纱。

图 4.3-27 所示载纱器运动过程中，纱线横向运动时只移动一个纱线位置，纱线纵向运动时也只移动一个纱线的位置，所以称为 1×1 组织，这是最简单也是应用最广泛的式样。除此之外，还有 1×2、1×3、2×3 组织等，这里乘号前的数字代表在第一步和第三步中每次纱线移动的位置数，乘号后的数字数字代表在第二步和第四步中每次纱线移动的位置数。不同的织物组织代表了不同的编织物结构。

(2) 圆形编织工艺

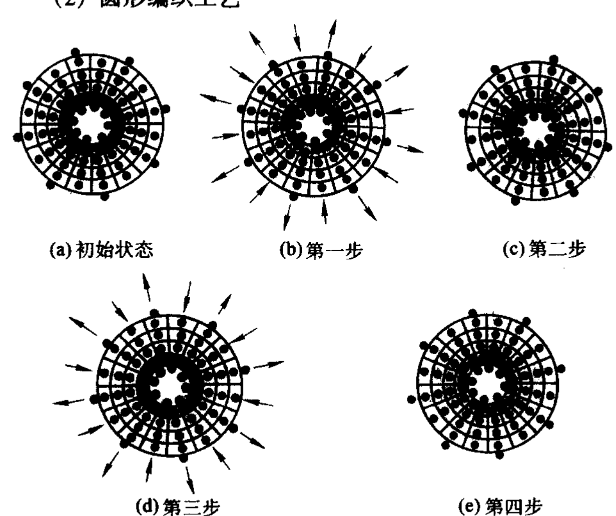


图 4.3-28　四步法圆形编织工艺过程示意图

图 4.3-28 为编织一圆环状横截面预型件时的工艺过程示意图。所有编织纱均沿圆周和直径方向排列。图中最大与最小两个圆环之间的纱线称为主体部分。在主体部分中，编织纱按不同直径的圆周排列，这些圆周都是同心圆。同时处在不同圆周的纱线又按直径方向排列，而且要求每个圆周上的纱线根数相等。一般每一个圆周称为一层，圆周数或层数用 m 表示，每一层上的纱线数用 n 来表示，n 也可称为圆形编织的列数。在主体部分的内外侧，沿着列的方向也即沿着直径方向再间隔排上编织纱，这部分纱称为边纱。边纱的排列要保证由主体纱和边纱构成的每一列上的纱线根数应与其他列上的纱线根数相同。同时边纱要间隔排列，因此要求列数 n 为偶数。在编织过程中，由于纱线的运动，每一根编织纱在某一时刻可能作为边纱。

与矩形编织类似，根据编织纱一个纵横向运动时移动的纱线位置，圆形编织物也有 1×2、1×3、2×3 等组织结构。若加入平行于织物成形方向的轴向纱线，还会生成其他的组织结构。

3.4.2　二步法

二步法三维编织工艺如图 4.3-29 所示。从表面上看，它和四步法很相似，所有的纱线都沿着织物成形的方向排列。但二步法有两个基本纱线系统，一个是轴纱，轴纱排列的方式决定了所编织骨架的横截面形状，它构成了纱线的主体部分，轴纱在编织过程中是不动的；另一个纱线系统是编织纱，编织纱位于轴纱所形成的主体纱的周围。在编织过程中，编织纱按一定的规律在轴纱之间运动，这样编织纱不但相互交织，而且把轴纱捆绑起来，从而形成不分层的三维整体结构。采用这种编织工艺时，编织纱线在机器上的排列方式经过两个机器运动步骤后即恢复到原来的排列方式，故称之为二步法编织工艺。与四步编织法一样，二步编织法也可分为矩形编织和圆形编织两种基本方式。

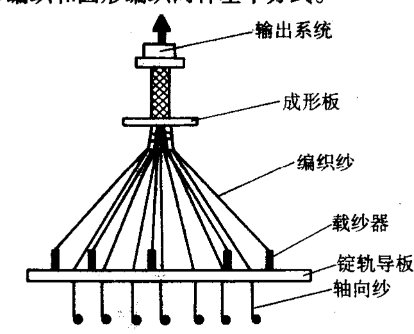


图 4.3-29　二步法三维编织工艺示意图

(1) 矩形编织工艺

图 4.3-30 为编织一矩形横截面预型件时的工艺过程示意图。图中●为轴纱，○为编织纱。轴纱的排列为：相邻排上的轴纱交错排列，而且彼此相差一根纱线，最外边应是排有轴纱根数多的轴纱排。编织纱排列在轴纱所形成的主体纱的外面，并且是间隔排列，由行转到列时，编织纱也必须间隔排列。

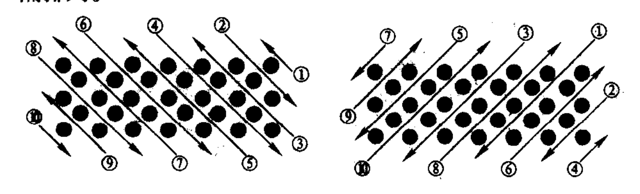


图 4.3-30　二步法矩形编织工艺过程示意图

通常以二步法 $m \times n$ 矩形预型件命名二步法矩形编织物，这里 m 表示排有较多根轴纱的排数，n 表示排有较多根轴纱的排中包含轴纱的根数。根据这一命名规则，图 4.3-30 为二步法 3×7 矩形预型件编织工艺。

(2) 圆形编织工艺

图 4.3-31 为编织一圆形横截面预型件时的工艺过程示意图。图中●为轴纱，○为编织纱。轴纱排列在不同直径同

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

心圆的圆周上，每一个圆周称为一层，用 m 表示圆周数，一般 m 为奇数。各圆周上的纱线根数相等，但相邻圆周上的纱线交错排列。每一层上的轴纱数量用 n 来表示，n 应为偶数。编织纱间隔排列在轴纱形成的圆环的内部和外部，同一半径上只能有一根编织纱。

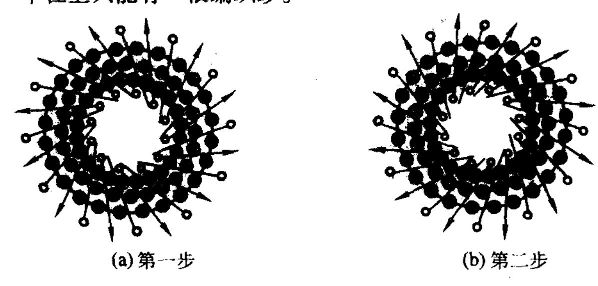


图 4.3-31 二步法圆形编织工艺过程示意图

二步法圆形编织仍以轴纱的排列形式命名，即 $m \times n$ 圆形编织，m 和 n 的定义如上所述。图 4.3-31 所示为二步法 3×24圆形预型件编织工艺。

3.4.3 多步法

多步法编织工艺是指一个编织循环包括多于四步的多步机器运动。这种工艺可以编织具有混杂结构的预型件（即在特定的位置编入某种特种纱线），此外它还可以在一定程度上解决编织物尺寸较小的问题。例如在使用八步法编织工艺时，由于八步法的机器运动数是四步法的两倍，因此编织花节长度更长，而且在编织角较小时，其结构也比四步法编织预型件更稳定。然而从本质上讲，四步法和二步法都是多步法的特例。通过改变纱线的排列，四步法同样也可以编织出二步法的编织结构。

3.4.4 多层联编

多层联编工艺类似于二步法编织工艺，但其编织的结构中只有层与层之间的联接。图 4.3-32 为典型的多层联编工艺的编织纱轨迹和角轮排列图。图中圆圈代表由相对旋转的四槽角轮形成的网状结构，实线表示载纱器由一层到相邻层所走的轨迹。图中可见，每当奇数列时，载纱器就从某一层横穿到相邻层，从而引导纱线把这两个相邻层连接起来。然而应当注意，预型件的最外层有一条轨迹始终是在本层内，此外和二维编织一样，多层联编工艺也可通过添加轴纱加强其预型件的轴向性能。多层联编工艺的主要特点是其执行机构能够平稳地连续工作，而且这种编织技术不需轴向纱就能保持预型件结构的完整性和稳定性。多层联编织物的层数主要依据织物厚度决定，最少为两层。

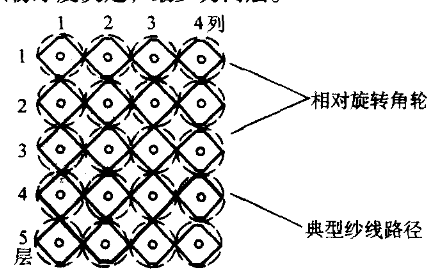


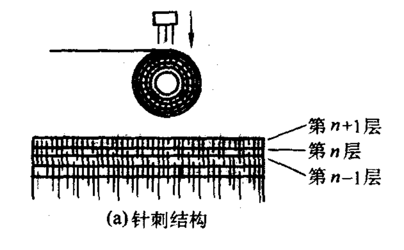
图 4.3-32 多层联编三维编织工艺示意图

3.5 正交非织造技术

正交三维非织造通常是以半干预浸料（或预浸棒）及纱束为原材料，采用针刺、穿刺/置换或直接成形等方法形成三维预型件的过程，故相对于采用纺织加工技术制得的“干”的预型件而言，它们通常以“湿”的预浸料的形式出现。

3.5.1 针刺法

20 世纪 80 年代初，欧洲动力公司（SEP）开发了 Novoltex技术来制造三维碳/碳预型件，其制备原理如图 4.3-33 所示。



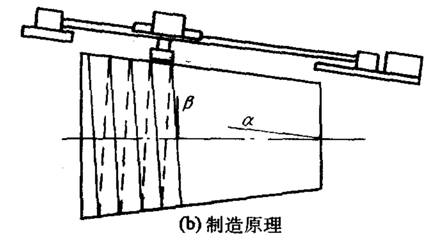


图 4.3-33 针刺法正交非织造工艺示意图

这种工艺采用了专门设计的带有倒钩的针在预氧丝无纬布上进行针刺，当针回退时，针上带有的 Z 向预氧丝纤维仍能留在了原位，相邻铺层便被这些 Z 向纤维连接起来。Novoltex 制作工艺简单，产品形状和厚度不受限制，且制品性能优异。通过改变基体、织物类型、针型和单位面积上的针刺数目，能够方便地控制复合材料的纤维体积分数及纤维取向，因此该制备技术可满足各种不同的功能与结构要求。目前固体火箭发动机上的喷管喉衬、扩张段、延伸锥都可采用 Novoltex 预型件进行制造。

3.5.2 穿刺/置换法

穿刺/置换法是一种制造碳/碳三维复合材料的低成本生产工艺。图 4.3-34 示意了利用穿刺/置换法生产预型件的工艺过程。首先将二维的预浸料裁剪成设计尺寸，沿垂直方向依次叠层铺设，直至达到产品所需的厚度。使用金属杆刺穿叠层预浸料坯件，然后用纱线（也可用增强纤维预浸棒）置换金属杆，即形成一种具有三维正交结构的预型件。将预型件进一步碳化，其基体被碳化成碳，而一些低分子物质则变成气体逸出，碳便成为碳/碳复合材料基体的组成部分。

这种工艺使用的预型件也可用经预氧化的聚丙烯腈毡，在后续工序中，预氧化的聚丙烯腈纤维与基体同时碳化，形成碳/碳三维纺织复合材料。

3.5.3 直接成形法

直接成形法是以刚性预浸棒和柔性纱束为原材料，首先将预浸棒排布成设计的阵列，然后引导纱束（或预浸棒）按一定规律运动穿过或绕过阵列中的预浸棒而形成预型件。轴向纱和周向纱均采用半干刚性预浸棒的称为硬编工艺，采用柔性纱束的则称为混编工艺（日本称三元长丝络纱工艺）。

典型的硬编工艺是 Mullen 和 Roy 于 1972 年提出的，如图 4.3-35a 所示。这种工艺是把半固化的石墨/酚醛预浸棒插到圆筒形砧辊的表面，起定位作用，然后分别沿砧辊的轴向和圆周方向交替插入单向石墨纤维预浸料，从而成形筒状预型件。

硬编工艺在制造过程中对纤维的损伤小，在后续的浸渍

致密化加工时，不会产生"颈缩"现象，制品综合性能优越，因此自 1972 年问世以来一直受到尖端技术领域的高度重视。然而这种工艺不能制备高纤维体积分数的预型件，劳动强度高且难以实现机械化连续生产。后来人们又开发了混编工艺，其中一个例子是 Brochiere 在法国原子能委员会（CEA）的资助下，于 1972 年提出的连续生产工艺。该工艺后经美国 AVCO/TEXTRON 公司进一步开发，定型为全自动织造设备（AUTOWEAVE BR900，BR2000 等）。典型的 AUTOWEAVE产品采用了酚醛泡沫塑料芯做砧辊，塑料芯的外形和圆筒形预型件的内孔形状相一致。径向棒是由酚醛和碳纤维复合制成的刚性棒，用它插入塑料芯的半径方向，并在塑料芯圆柱面上排列成单头等螺距、等周向间距的螺旋线。将若干根柔性周向纱同时喂入由径向棒形成的螺旋线通道，并形成一层螺旋线卷绕，随后将另一组柔性轴向纱喂入由两排径向棒间形成了梯形通道内。随着梯形通道宽度的增加，喂入的轴向纱的根数也增加。轴向纱和周向纱交替喂入梯形通道和螺旋形通道内，最后形成圆筒形预型件，如图 4.3-35b 所示。

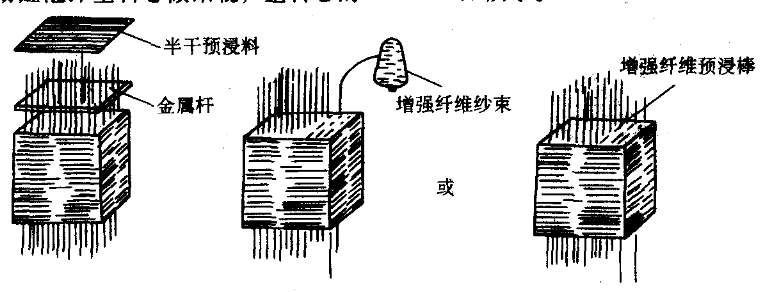
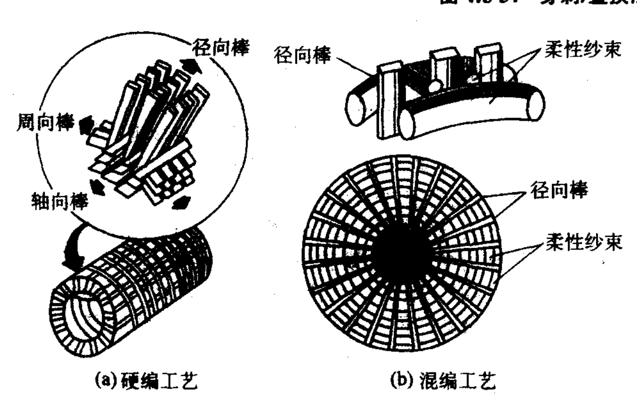


图 4.3-34　穿刺/置换法正交非织造工艺示意图



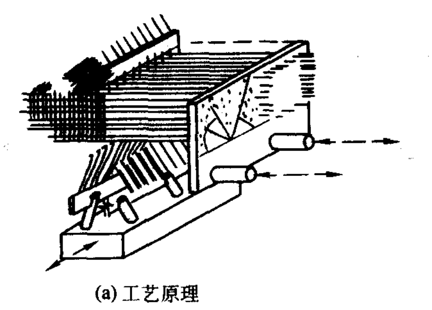
(a) 硬编工艺　　(b) 混编工艺

图 4.3-35　直接成形法正交非织造预型件结构示意图

3.6 联合织造技术

3.6.1 "针织/机织"联合织造

"针织/机织"联合织造工艺是指将机织和针织结合起来的生产技术。这种新技术的工艺原理如图 4.3-36a 所示，呈阵列布置的纱线在导纱器的引导下纵向前行，织针（或带线环的缝纫针）将沿对角取向的偏轴纱线以 +45°和 -45°方向插入并穿透织物厚度。利用该技术织制的织物结构如图 4.3-36b 所示。据称它能够用于各种断面和宽度的平板织物的生产，但是在目前还只能够在织物的厚度方向上引入偏轴纱线。



(a) 工艺原理　　(b) 织物结构

图 4.3-36　"针织/机织"联合织造工艺及织物结构

3.6.2 "缝合/非织造"联合织造

缝合工艺是生产三维纺织预成形件最简单的一种方法，然而缝纫会引起预型件面内纤维的损伤，并降低复合材料的面内力学性能。一种能够引入贯穿增强纤维而又不会引起显著面内纤维损伤的生产技术是"缝合/非织造"联合织造工艺，Yasui 提出的技术便是其中一例，如图 4.3-37 所示。

在这种工艺中，一组管阵以预先决定好的间距被排放在一块基板上，接着一排纱线被成圈往复移动，并沿织物宽度方向穿过管阵。借助于成圈的纱线，在偏轴方向上形成第二个纱线层。依此类推，当在织物中形成若干个不同倾斜程度的多个纱线层后，使用插入相应导管中的缝纫针（或编织针）将贯穿纱线引入织物中，然后将贯穿纱线推向纤维床的厚度方向。与此同时，纱线在纤维阵列的底部绕过边纱而成圈，并将各层纱线有效结合起来形成预型件。通过改变基板，这种工艺能够制造多种三维形状的织物。

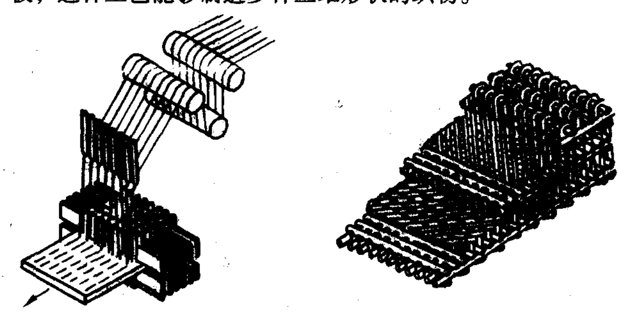
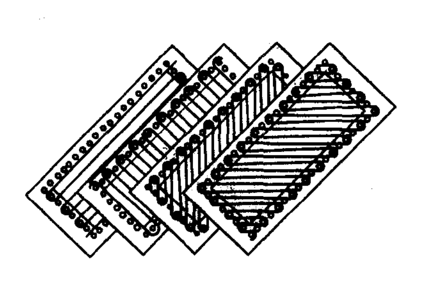


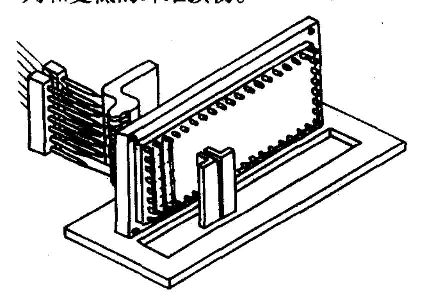
图 4.3-37　"缝合/非织造"联合织造工艺及织物结构

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

Yasui 等还提出了另一种减少因缝纫而造成预型件面内纤维损伤工艺。这项技术使用一个装有一系列导针的基本框架系统，如图 4.3-38a 所示。这些导钉能够被依次排列以便形成各种复杂的三维形状。干纱线绕过导钉以形成不同方向的倾斜，导钉内侧间距是按照允许贯穿厚度方向的纱线容易地被插入的原则而设计的，这使纤维的损伤降到最低。贯穿厚度方向的纱线由图 4.3-38b 所示的纤维刺入装置引入。该装置由高速生产的多层针状物所组成，纱线绕过导钉后，通过这一装置将贯穿厚度方向的纱线引入织物并在织物边纱上成圈，从而将各层纱连结起来形成预型件。采用这种技术生产的预型件与常用的缝合预型件相比，具有更理想的纤维排列和更低的纤维损伤。



(a) 纤维绕过导钉进行排列



(b) 纤维插入装置

图 4.3-38 “缝合/非织造”联合织造工艺示意图

4 纺织复合材料的复合成形技术

对不同的纤维增强结构与基体体系，基体的渗渍和固化成形工艺是不同的，应根据纤维集合体的结构、基体的性质，产品的形状、厚度、数量以及所要求的材料性能来选择其复合成形工艺。然而基体对纤维集合体的湿润和浸渍，并在固化后与纤维一起成为承载结构件或功能构件，则是其共同的基本要求。鉴于陶瓷基复合材料、碳基复合材料、以及金属基复合材料的成形工艺已有专文介绍，故本节只对树脂基纺织复合材料的常用成形加工技术作简要说明，更详细的资料可参阅本卷中的相关内容。

4.1 热固性树脂基复合材料成形工艺

4.1.1 手糊成形

手糊成形是纤维复合材料工业化生产后最早使用的一种工艺方法。这种方法将纺织预成形件（织物或纤维毡等）铺在敞开的模具上，然后用手工工具在其上涂覆树脂胶液，再经室温固化和脱模即可获得复合材料制品。该方法所用工具和工艺设备简单，不受制品尺寸限制，但其工艺质量不稳定，易受操作人员水平、经验和劳动态度的影响，且劳动条件差。适宜于小批量、大尺寸和品种变化多的制品生产。

4.1.2 树脂传递模塑（RTM）

RTM 工艺是将纺织预成形件置于一耐压的密闭模腔内，用压力将液态的树脂注入模腔使其浸透纤维集合体，然后在一定温度下使树脂固化，最后脱模成形复合材料制品，如图 4.3-39 所示。经过多年的研究探索，并对多种树脂基复合材料的低成本制备技术进行对比分析后，目前普遍认为 RTM 工艺是一种最适合于树脂基三维纺织复合材料的加工技术。

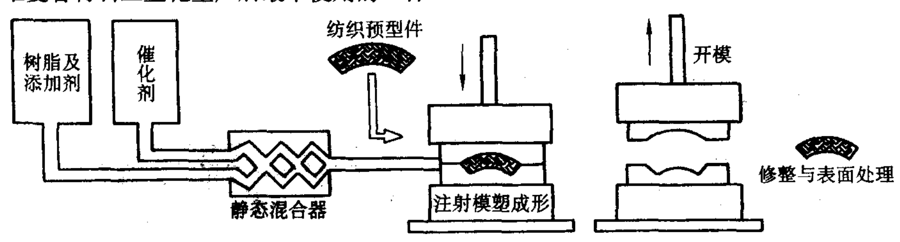


图 4.3-39 RTM 工艺示意图

RTM 是 Resin Transfer Molding 的简称，它与真空辅助树脂传递模塑（Vacuum Assisted Resin Transfer Molding，VARTM）、反应注射模塑（Reaction Injection Molding，RIM）、增强反应注射模塑（Reinforced Reaction Injection Molding，RRIM）以及结构反应注射模塑（Structure Reaction Injection Molding，SRIM）等工艺，构成了树脂注射传递法系列。VARTM 与 RTM 的主要区别是前者使用了抽真空装置；RIM 与 RTM 的主要区别是所使用树脂的活化性，RIM 树脂的活化性高于 RTM 树脂；RIM、RRIM 和 SRIM 的主要区别是所使用的增强纤维不同，RIM 不使用增强纤维，RRIM 使用短纤维，而 SRIM 则使用连续长丝。

RTM 工艺操作简单，制品孔隙率低，重现性好。由于整个工装系统密闭，减少了操作者与有害物质的接触，改善了劳动条件。与模压法相比，大大降低了成形压力，减少了设备投资。它的主要缺点是制品的树脂含量偏高，力学性能低，且模具复杂。

4.1.3 树脂膜熔渗（RFI）

RFI（Resin Film Infusion）工艺是一种用于加工高性能树脂基复合材料的低成本制造技术。如图 4.3-40 所示，其工艺过程为先将一定数量的稠状或片状树脂膜铺放在涂有脱模剂的金属底板上，在其上依次铺放纺织预成形件、金属模具、有孔隔离膜、吸胶材料以及透气材料等。然后将整个结构用真空塑料膜密封并置于热压罐中作加热处理。当热压罐的温度达到一定水平后，树脂膜黏度开始降低，并逐渐转变为可流动的液体。在压力的作用下，较低黏度的树脂沿着纤维间的孔隙自下向上渗透直至预型件的顶端。待树脂完全充填浸渍预型件后，升高温度使树脂产生固化反应，冷却后取出制件得到所需的成品。

RFI 加工工艺简单，其成形以及配套的模具费用较低，成形过程中挥发的有机物较少，有利于改善劳动环境。其主

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

要缺点是树脂膜生产成本较高，且种类和性能有限。

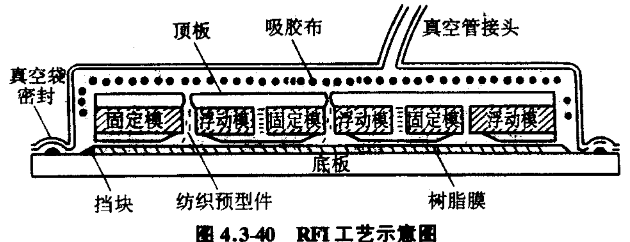


图 4.3-40 RFI 工艺示意图

4.2 热塑性树脂基复合材料成形工艺

热塑性纺织复合材料通常是以玻璃纤维、碳纤维、芳纶纤维等作为增强纤维，以一些热塑性树脂，如 PEEK、PEI、PPS、PES 等为其基体。从其制备加工的过程来看，大体上要经历预浸料/预混料的制备与热塑性复合材料的热成形两个工艺阶段。

4.2.1 预浸料的制备

预浸料是一种经过预处理的、可直接用来热成形的树脂和增强纤维的黏合体。通常所说的预浸料中增强纤维多为连续长丝。预浸料作为热塑性复合材料的预制基材，具有使用及存储方便等特点，近年来发展很快。

1）溶液浸渍法　增强材料（纱线或织物）首先经过张力调节装置，进入装有经溶剂溶解的树脂溶液浸渍槽，然后经挤胶、烘干、铺垫隔离纸和压实，制成预浸料。这种方法有利于克服热塑性树脂熔体黏度大的缺点，可用来加工某些非结晶型热塑性树脂，如 PEI、PEK－C 和 PES 等。但这种方法有三个缺点：一是溶剂的蒸发回收较为昂贵且有环境污染的问题，并且如果溶剂不完全清除，还会在复合材料中形成气泡或孔隙；二是可以用这种方法加工的复合材料在耐溶剂性方面性能较低；三是一些热塑性树脂没有合适的溶剂可以溶解。

2）熔融法　首先将从漏斗中流出的熔融树脂体系刮涂于隔离纸上，然后转移到经调整张力后的平行纤维上。同时，纤维的另一面贴附上一层隔离纸，然后三者形成一夹芯，经热压辊挤压，使树脂浸渍纤维，最后压实收卷。与溶液法比较，这种工艺不但生产效率高，而且整个工艺过程无溶剂参与，减少了环境污染，节省了原材料，已成为加工热塑性预浸料的主要方法。

3）胶膜法　这是熔融法的一种改进方法。增强纤维经张力调节装置后，被夹于两层干胶膜之间成夹芯状，再通过加热辊挤压，使树脂膜浸渍纤维，最后加附隔离纸（有时原胶膜附有隔离纸）压实，即可分切收卷。较熔融法而言，胶膜法可制备出树脂含量很低的预浸料，且产品中树脂分布均匀，生产效率高，但相应对树脂体系的成膜性要求也较高。

4）粉末法　有一些热塑性树脂，如 PEEK、PPS 等在低沸点溶剂中溶解能力很差或根本不溶解，因此无法用溶液法制备预浸料；另外这类聚合物熔点也较高（例如 PEEK 熔点高达 343℃），熔融黏度大，且黏度随温度的变化小，因而也不能用常规的熔融法工艺制备预浸料。为解决这类高性能聚合物的浸渍问题，人们开发了粉末法浸渍工艺。

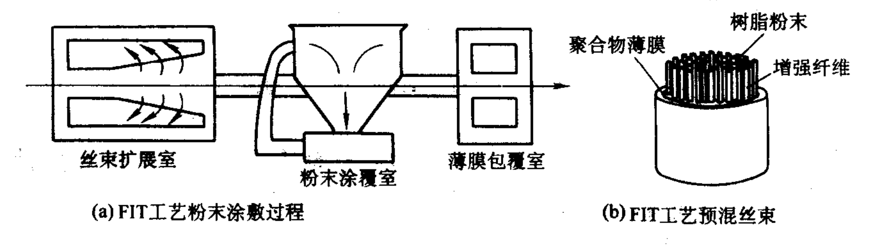
① 溶液悬浮法（泥浆法）　将树脂粉末悬浮于具有特殊要求的液体介质中，使之成为稳定的悬浮液，然后用和液体浸渍法类似的设备和工艺制取预浸料。这种方法所用的介质是含有增稠剂或表面活性剂的水溶液，也可采用能使树脂粉末悬浮于其中的、与树脂密度相近的低沸点溶剂。通过喷涂、刷涂、连续浸渍等方法使树脂粉末均匀地分布于增强材料中。除去水分、溶剂和表面活性剂，在高温下使树脂熔化，黏附于纤维上，形成预浸料。常用的增稠剂和表面活性剂为甲基乙基纤维素、聚环氧乙烷等，其水溶液的黏度一般在 300～6 000 mPa·s。采用这种工艺，可使树脂浸渍均匀，但需去除增稠剂、表面活性剂、溶剂等，处理不当会影响复合材料性能。

② 流化床法　该方法是使束纤维通过一个装有树脂粉末的流态化床，树脂粉末悬浮于一股或多股气流中，气流在压力下穿过纤维，所带的树脂粉末沉积在纤维上，随后经过熔融炉使树脂熔化并黏附于纤维上，再经过冷却成形阶段，使其表面均匀、平整，冷却后收卷。这种工艺设备简单，树脂可循环使用。预浸料树脂含量可多可少，容易控制。为加大树脂粉末在增强纤维上沉积的速度和对增强纤维的附着作用，有人在流化床的基础上，增加了静电场的作用，使树脂粉末带上静电荷，即产生所谓的静电流化床工艺。这种工艺能够快速连续生产热塑性预浸料，对纤维的损伤少，聚合物无降解，且有成本低的潜在优势。流化床法的缺点是纤维束在气相中被分散成单丝较为困难，树脂粉末容易堆积，造成最终材料空隙较多。此外还存在粉尘爆炸的危险。

4.2.2 预混料的制备

虽然预浸料作为热塑性复合材料的预制基材得到了广泛的应用，但是其缺点也是显而易见的，即缺乏必要的悬垂性和黏附性，难以叠层为复杂形状的物件。为解决这一问题，近年来国外一些公司利用纺织手段开发了一些具有纺织特色的预制基材——预混料。预混料与预浸料的区别是预混料中树脂基体并未真正浸渍增强材料，两者仅通过混合、混纺或交织形成一个整体。因此预混料仍然具有一定的柔软性，而树脂对增强纤维的浸渍与热加工成形放在随后的工序中一次完成。

1）改进的流化床法（FIT 工艺）　法国 Atochem 公司开发的 FIT 工艺是将一束纤维充分展开，并穿过一个树脂粉末直径小于 10 μm 的流化床，使树脂粉末均匀地沉积在纤维的表面；在聚合物粒子沉积的同时，可按需要加入其他添加剂，如阻燃剂、填料等；然后通过高温挤出口并在纤维束表面包覆一层聚合物薄膜（10～15 μm），形成薄膜包覆的预混丝束。这种预混料的制备工艺如图 4.3-41 所示。



(a) FIT工艺粉末涂敷过程　　(b) FIT工艺预混丝束

图 4.3-41 FIT 工艺示意图

就增强纤维与树脂结合的分布情况而言，FIT 预混料类似于用流态化床法制得的预浸料。但是这种工艺制得的预混丝束纤维间没有聚合物粒子的熔融黏结，且由于包覆在纤维束表面的薄膜极薄，因此这种纱具有一定的柔软性，可用于机织、编织、缠绕、挤压、铺层等方法制成预型件，然后再经热成形方法加工成复合材料。

2）混纤法（Commingling工艺）　混纤法是将增强纤维与热塑性树脂纤维以纤维的形式均匀混合在一起，并尽可能保持增强纤维伸直平行，如图4.3-42a所示。当树脂熔融时，浸渍预混料中的每根增强纤维。尽管希望混纤纱中增强纤维和树脂纤维均匀混合，但统计数据表明当树脂刚熔融时只有50%的增强纤维表面与树脂直接接触，而不是理想情况的100%，而且当热塑性树脂难以纺成很细的纤维时，增强纤维与树脂纤维的接触率更低。例如通常碳纤维直径为7 μm，而商品化混纤纱（其纤维体积分数是60%）中树脂纤维直径为20 μm。这样即便是按最有利的分布，开始时也只能有20%的纤维表面被浸渍，因此混纤纱必须有较高温度和压力以及较长的加工时间才能使增强纤维充分得到浸渍。

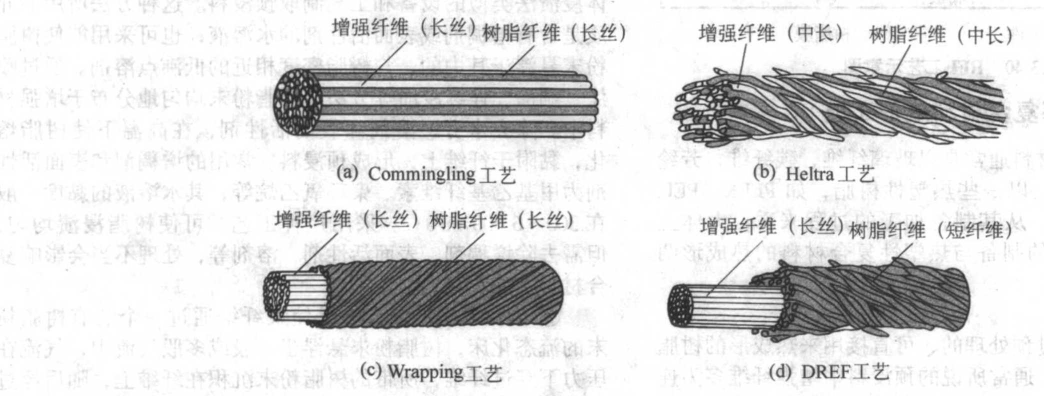


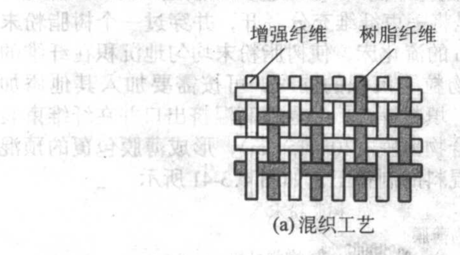
图4.3-42　几种纱线预混料的结构示意图

3）混纺法（Heltra工艺）　Heltra工艺类似于混纤纱工艺，只不过这里增强纤维和热塑性树脂纤维均是中长纤维，如图4.3-42b所示。这种工艺是将连续长丝拉断并加工成纤维条子，再利用传统纺纱原理将增强纤维与树脂纤维混纺形成具有一定捻度的纱线。利用该工艺制成的预混料中增强纤维与树脂纤维的混合较均匀，成形后复合材料无富树脂区，孔隙少；其缺点是增强纤维为非连续纤维以及纱线有一定捻度，一定程度上降低了增强纤维性能的利用率。

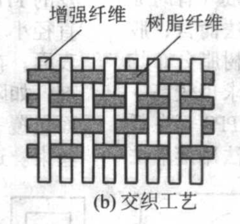
4）包覆法（Wrapping工艺）　包覆法是将热塑性树脂纤维均匀地、螺旋状地缠绕在增强纤维上，如图4.3-42c所示。包覆纱可在一定范围内方便地控制树脂含量，但当螺矩较小时，包覆结构不稳定。

5）包缠法（DREF工艺）　包缠法与包覆法相类似，不同的是预混料外包的是热塑性树脂短纤维，如图4.3-42d所示。它是利用摩擦纺加工原理，使热塑性树脂短纤维凝聚于增强纤维丝束上而成纱。这种预混料具有皮芯纱线结构，其中增强纤维长丝居中，呈平行伸直排列，而树脂短纤维间通过假捻相互纠缠，形成纱线的外皮层。该工艺保留了增强纤维无捻的特点，有利于充分利用其力学性能。同时由于增强纤维被完全包覆在预混料的芯部，避免了在后续加工过程中可能的损伤。其缺点是热压成形时必须选择合适的加工条件，才能使树脂熔体从增强纤维丝束表层向内部渗透并充分浸渍每根纤维。

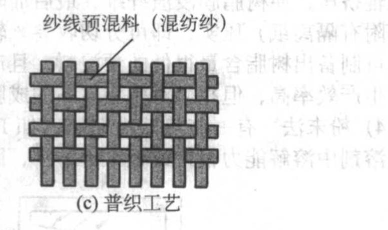
6）共织法（Co-weaving工艺）　共织法是指将增强纤维和热塑性树脂纤维以不同方式排列，然后再通过织造将其加工成织物预混料的工艺。如图4.3-43所示，共织法可采用热塑性纤维与增强纤维做经（纬）纱间隔配置，在平面织机上加工成混织物；也可以采用经纱为树脂纤维（长丝或短纤），纬纱为增强纤维加工成混织物，但这两种织物预混料在随后的成形加工后可能会存在规律性的富树脂区和贫树脂区。另一种加工方法是直接采用纱线形式的预混料，再以同经同纬的普通方式进行织造。这种方法可以认为是利用纱线预混料来加工更深层次的产品（二次预制基材）。从理论上讲，这是一种较为完美的预混料。纱线预混料和织物预混料的优点都可在此得到集中的体现。利用现有的技术，纺织工作者已能将纱线预混料加工成二向、三向平面织物，还可以通过织造或编织工艺加工出具有特殊形状的三维纺织预成形件。



(a) 混织工艺



(b) 交织工艺



(c) 普织工艺

图4.3-43　几种织物预混料的结构示意图

4.2.3　热塑性复合材料的热成形

目前有关热塑性复合材料的热成形的主要方法有注塑成形法、辊轧成形法、纤维缠绕法、拉挤成形法、热压成形法和冲压成形法等。其主要作用是将树脂和增强纤维的组合体（预浸料或预混料）经过加热加压，使增强纤维浸透热塑性树脂，并排出其中的气泡，冷却定型后制成热塑性复合材料。

5　纺织复合材料的计算机辅助设计与集成制造系统

用于生产纺织复合材料的原材料通常都比较昂贵，应尽可能地减少原料的浪费。另一方面，随着三维纺织预成形件的出现，纺织复合材料的细观结构更趋向于复杂化，从而使结构设计的难度增大。使用计算机辅助设计技术（CAD），可使纺织复合材料制造商在决定生产产品之前就能够对材料的结构与性能有所了解，使工业化实验和产品开发的费用大

为降低。CAD 还能帮助产品研发人员修改设计、改变设计、展示设计或对所设计的产品性能进行对比和分析，以使公司最高决策者能够以更快的速度做出更完善的决定。

纺织复合材料是一种结构物，其性能是与复合材料一起设计、一并制造出来的。近 30 年来，由于纺织行业的技术进步和一些高效基体浸渗固化工艺（如 RTM 工艺）的出现，为纺织复合材料提供了自动化、低成本及大批量的生产方式。目前，利用可编程逻辑控制器或其他类型的工业控制器，人们不但能对绝大多数纺织设备与复合材料成形加工设备实现电子化控制与操作，而且还能够对纺织复合材料半制品及成品的产质量进行在线检测，所有这些都为计算机辅助制造技术在其生产加工中的应用奠定了物质基础。

5.1 纺织复合材料的计算机辅助设计系统

5.1.1 设计约束条件

从理论上讲，人们可以在纺织预成形件承担载荷的任意方向上铺设增强纤维，以与其特殊的应用相适应。然而在实际设计中，预成形生产技术加工出的纤维结构或多或少地会受到其几何结构方面的约束。例如对于编织，这种约束就是在纤维达到几乎平行或者达到最紧密程度的状态时形成的。事实上，每一生产技术都有其可实现的纺织结构的加工工艺，而这些纺织结构又是各种原料以及几何参数，如纱号、纤维倾斜角、节距及纤维体积分数等的函数。为了进一步了解预型件生产方法与复合材料最终微观结构的关系，需要得到有关这些加工工艺方面的知识。早期的二步法编织工艺是从 Du 等人的研究开始的，他们提出了几何结构模型来预测二步法编织工艺的加工约束。Li 研究了四步法编织约束，认为这种工艺只取决于一个工艺参数，即标准花节长度（节距），且预测和实验结果相吻合。Du 和 Ko 研究了三轴向编织约束。对二步法和四步法编织进行全面研究的是 Byun 和 Chou，他们建立了加工工艺与各种加工参数之间的函数关系。而更进一步的有关二步法编织的研究工作则是由 Kuo 完成的，他研究了在轴向使用拉挤杆的二步法编织的加工工艺，结果发现拉挤杆减小了纤维卷曲并提高了纱线紧密度。Du 和 Ko 还研究了多轴向经编预型件的几何束缚和加工工艺。最近 Vandeurzen 等建立了利用加工参数去预测二维机织结构的覆盖系数、纤维体积分数和纱线倾斜角的方法。

5.1.2 分析模型

许多研究者提出了具有不同的模型来研究纺织复合材料的热弹性及其他物理力学性能。最近 Tan 等较全面地总结了各种建模技术。他们评论了从早期的由 Ishikawa 和 Chou 所提出的一维模型、Naik 和 Shembebar 所建立的二维模型以及最近出现的三维模型等。这些模型中的绝大多数是用于二维纺织复合材料，以下简单介绍其中的几个模型，详细内容请见本篇的第 4 章。

最早用于预测纺织复合材料弹性性能的模型是由 Yang 等建立的，即所谓的纤维倾斜模型（FIM）。这一模型是对 Ishikawa 和 Chou 所建立的纺织复合材料的卷曲模型的扩展。他们使用了结构单元方法，首先将卷曲的纱线段用若干个直线段近似，并将经树脂浸渍后的纱线用倾斜层片进行描述，然后采用经典的层板理论去预测纺织复合材料的弹性性能。虽然这一方法忽略了纤维之间的相互作用，但是它还是能够较合理地预测三维编织复合材料的力学性能。

另一种较早提出的模型是由 Ko 建立的所谓的三维编织物几何结构模型（FGM）。这一模型也采用了结构单元的分析方法，不同的是单元被分成更小的子元，每一个子元代表一根纤维束。如果这些子元的弹性矩阵能被确定，则单元的弹性矩阵就可通过对这些子元的柔度矩阵求和计算得到。在对二维机织复合材料的研究中，Vandeurzen 等注意到使用 FGM 预测得到的剪切模量不很准确，因此他们将每一个纱线系统视为一个树脂层与纱线层，对 FGM 模型进行了改进。这一“合并单元”方法能够对所研究的二维机织复合材料的剪切性能做出更精确的预测。

建立在复合材料微观结构信息的基础之上，最近 Pochiraju 和 Chou 提出了一个新的模型来预测各向异性体的弹性刚度。这个模型采用了所谓的有效响应比较（ERC）技术和代表体积单元或宏元的分析方法。宏元被分解成更小的元素（称为单元），其刚度可用纤维丝束的几何特征和本构刚度计算得到。在决定了单元间承受的载荷关系之后，宏元的宏观刚度就可被计算出来。作者采用角联机织和四步法编织复合材料对该模型予以验证，结果表明模型对复合材料刚度的预测与实验吻合较好。

5.1.3 计算机辅助设计系统

Cox 和 Flanagan 汇总了适用于二维或三维纺织复合材料的分析模型及计算机软件。Kamiya 等则进一步总结了目前已有的各种纺织复合材料力学性能分析程序，见表 4.3-1。表中除列出了 Cox 和 Flanagan 所介绍的计算机软件外，还列入了机织物细观力学分析程序（WFM）以及由 Vandeurzen 等提出的被称为 TEXCOMP 的软件包（以修正的 FGM 模型为基础开发而成）。表中 PW、SAT5、SAT8 程序和 WFM 均是以 Ishikawa 和 Chou 的经典层板理论模型为基础，因此这些程序都只能用于机织复合材料面内性能的预测。

表 4.3-1 用于纺织复合材料热弹性分析的计算机程序

程序	纺织结构	三维刚度	热膨胀	板刚度	其他注释
二维纺织复合材料刚度模型					
PW	平纹		有	有	以卷曲和桥模型为基础
SAT5	5 枚缎纹				
SAT8	8 枚缎纹				
WFM	二维机织		有	有	以镶嵌、卷曲或桥模型为基础
SAWC	平纹				可将扩展损伤和失效结合起来
μTex－10	通用	有	有	有	纱线路径位于单一平面，不能用于三维编织
μTex－20	用户定义				
TEXCOMP	二维机织	有			可预测二维机织加工工艺
三维纺织复合材料刚度模型					
BINMOD	三维机织	有			可对复合材料大应变行为建模
WEAVE	三维机织	有			以层板理论为基础
TEXCAD	二维、三维机织和编织用户定义	有	有	有	可用于几何、材料非线性扩展损伤和失效行为建模
CCM－TEX	三维机织二步法编织四步法编织	有			可用于经纬向材料失效的预测

目前人们也开发了一些计算机程序对纺织复合材料的三维刚度进行预测。μTex－10 和 μTex－20 是以有限元方法和单元概念为基础的，纱线横截面被建设成 N 边形。虽然纱线路径被假定在一个平面内，但是这两个程序也有对其他各种纤维结构，即具有任意取向的多层纱线路径建模的能力。然而由于上述程序将纱线路径限制在单一平面内，因此不能对三维编织复合材料进行建模。SAWC 也是以有限元方法为

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

基础的，并且是专为平纹机织物而设计。使用该程序，在复合材料达到局部应力最大值后，通过降低材料的刚度可以对复合材料的扩展失效行为进行建模。有限元法也是BINMOD程序的建模基础，纤维束的轴向性能用线单元建模，而其横向性能和剪切性能则用三维"有效介质"单元进行计算，用该程序来处理复合材料的扩展失效和大应变是十分理想的，而且这个程序还能处理复合材料的非线性行为。此外，虽然编制BINMOD程序的初衷是用来处理角联机织结构的，但BINMOD程序也适用于其他的纺织结构的建模。

WEAVE程序能被用来预测正交角联、分层和贯穿角联机织复合材料的三维刚度。这一程序首先使用了纤维和树脂的性能以及所选的细观力学模型来预测预浸纤维束的弹性常数；接着将纬纱与填充纱处理为层板，当然这些层板的刚度会因纤维的卷曲而减小；最后用层板分析理论计算得到机织复合材料的宏观刚度。

TEXCAD是计算各种预先定义好的二维机织和编织复合材料线弹性性能的一个较全面的程序。此外该程序还允许用户定义单元，以适用于一些三维纤维结构的建模，如角联机织物、二步法和四步法的编织结构等。通过考虑由于纱线卷曲所造成的几何非线性以及预浸纱线和树脂的非线性剪切关系（采用能量原理进行建模），可以预测复合材料的非线性应力-应变关系。此外也可用这一模型讨论复合材料的扩展损伤问题。

TEXCOMP是由Vandeurzen等所建立的一个以改进的FGM模型为基础的程序，这一程序能够对任何二维机织材料的三维刚度矩阵进行预测。另外TEXCOMP能对单元的几何参数进行建模，并提供二维机织物加工工艺的预测。Pochitaju和Chou的ERC模型以CCM－TEX程序的形式给出。使用这一程序，可计算出三维机织、二步法和四步法编织复合材料的刚度矩阵。除此之外该程序还能够给出经、纬两个方向上复合材料强度的估计值。

表4.3-1还列出了纺织复合材料的各种类型及所能够使用的设计模型。从中可以看出大多数模型仅能用来处理机织结构，尽管TEXCAD和CCM－TEX这类模型声称也能用来分析编织结构。其他的一些纺织预成形件结构，如多轴经编或缝纫织物似乎都不能直接用上述模型来计算。然而考虑到表中模型的绝大多数都是以结构单元方法为基础的，因此如能建立这些预型件结构的单元模型，则结合上述模型有可能对相应纺织复合材料的力学性能进行分析。

5.2 纺织复合材料的集成制造系统

为加工出细观结构复杂的纺织复合材料，需要建立一种集成的设计和制造系统。这种系统必须建立在纺织加工技术与纺织预成形件最终纤维结构之间关系的基础上，并将预型件的结构形状、所需要的纤维倾斜角、纤维体积分数与其生产技术及相应的加工工艺相联系。此外从最终的纤维结构来精确地预测纺织复合材料的热弹性和物理力学性能也是必需的。

图4.3-44给出了纺织复合材料的CAD/CAM系统示意图。在该系统提供的可视化设计环境中，设计者只需选择纺织预成形件的结构及加工方法，并输入必要的预型件结构设计参数，系统即可自动生成（当然也可人工设定）相应的制造和基体浸渍工艺参数。根据预型件的结构设计参数、加工参数、原材料性能数据库、设计准则以及有关的分析模型，系统将计算并输出纺织复合材料的力学性能。如果上述性能能够满足设计要求，则与该预型件结构相对应的生产工艺与控制程序将被输入到由CAM所控制的生产设备中，由这些设备完成预型件的制造和基体浸渍固化成形等工艺，从而制得纺织复合材料样品。该样品经过产品质量和性能检测以及产品成本分析，若能够满足设计者要求，则可用上述设计和工艺组织进一步的生产，以获得最终的纺织复合材料制品。CAD/CAM技术的应用能够帮助企业对市场的需求做出快速的反应，缩短纺织复合材料新品的研制过程，有利于实现纺织复合材料结构与性能的优化设计，是今后纺织复合材料产品设计与制造技术的一个重要发展方向。

6 小结

本章集中介绍了二维纺织预成形件（如非织造织物、机织物、针织物和编织物等）、三维纺织预型件（包括机织物、针织物、缝合织物、编织物以及正交非织造织物等）的制备以及纺织复合材料的基体浸渗固化成形技术。从中可以看出，种类繁多的纺织加工技术具有从二向增强到多向增强、从简单平面结构到复杂三维仿形预型件的生产能力，而且即便是对同一织物结构，有时也可以有多种可供选择的方法进行生产。这表明纺织复合材料的出现为材料科学工作者设计、制造新型复合材料提供了相当广泛的可能性。

经过多年的工作，目前在纺织预成形件制造方面已有了突破性的进展。例如可将斜向纤维引入机织预型件；多轴向经编已能用于生产某些三维壳体和夹层结构；纤维插入工艺使缝合织物面内纤维损伤减少；"针织/机织"与"织造缝合/非织造"等联合制造技术淡化了传统纺织加工技术的界限；RTM工艺、RFI工艺与热塑性预混料等新型技术的出现，为加工高品质纺织复合材料提供了可能性；计算机技术的普遍应用，使得纺织复合材料的设计、生产和应用水平都大大提高。然而受加工原理的制约，各种加工技术对纺织预成形件几何形状和材料的限制依然存在。从所加工的预成形件形状和尺寸来看，机织、针织或缝合技术较适合加工平面尺寸较大的织物（通常幅宽在150 cm以上），而且生产效率高，但织物厚度受到机器限制（一般都在1 cm以下）。正交非织造织物及三维编织物容易加工出较厚的织物，但其截面尺寸通常较窄。对于编织物，较经济的截面当量直径都在30 mm以下，而且从目前来看，其生产效率还较低。二维编织技术的另一特点是它具有较强的仿型加工能力，如果是要加工变截面的实心织物或截面变化复杂的空心织物，首选的方法应该是编织。但是如果要制造结构呈规律变化的间隔织物，选择多层机织和三维针织技术也不失为明智之举，因为后者的生产效率更高。

综上所述，生产纺织预成形件的技术各有特点，应用的场合也各不相同。迄今为止，还没有那一种加工技术能完全取代另一种加工技术。因此恰当地选择合理的纺织加工技术，对确保纺织复合材料的成功开发是非常重要的。目前选择纺织复合材料加工工艺所考虑的主要因素包括：产品形状与外形尺寸、产品数量、设备生产速度、生产效率与技术投资、技术可靠性和产品质量等。只有在综合考虑预型件的制造工艺与生产成本，正确分析力学性能以及进行合理的优化之后，才有可能设计生产出经济、适用的纺织复合材料。

最后还应当指出，虽然目前人们已在纺织复合材料制备，尤其是在纺织预成形件制备技术方面取得了长足的进步，然而其中的大部分技术还仅限于专利，取得工业化生产的技术尚须进一步的研发，因此这些新型纺织加工技术的产业化将成为今后研究者努力的一个方向。

CAD系统
复合材料性能要求
参数设定
确定预型件初始形状
确定预型件加工方法
选择增强纤维
选择基体
选择或设定预型件设计参数
预型件几何结构分析
预型件几何结构模型
预型件结构单元尺寸
纤维束取向角
增强纤维体积含量
纺织复合材料力学性能预报
增强纤维性能数据库
基体性能数据库
设计准则
纺织复合材料力学性能模型
热弹性性能
强 度
其他性能
性能符合要求?
否
是
CAM系统
输出生产工艺参数
纺织预型件加工
CAM控制系统
预型件成形设备
纺织预型件
基体浸渍与固化成形加工
CAM控制系统
基体浸渗设备
复合材料样品
固化成形设备
材料性能验证及成本核算
材料性能检测及验证
材料成本核算
满意吗?
否
是
纺织复合材料制品

图 4.3-44　纺织复合材料的 CAD/CAM 系统框图

编写：易洪雷（东华大学）

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

第 4 章　纺织复合材料力学性能分析

复合材料力学，尤其是纤维增强复合材料力学，起始于著名力学家 Hill 及其所创立的 Hill 学派。自 Hill 1964 年和 Hashin 等 1963 年开创性地建立了纤维增强复合材料力学性能的线弹性和非线弹性理论、复合材料的力学自洽性理论和多相材料弹性性能理论的变分方法以来，复合材料力学逐渐发展成为材料力学的重要分支。尤其是以 1965 年形成纤维增强复合材料的 Tsai－Hill 破坏判定准则为起点，复合材料力学已经成功地应用于复合材料结构件的设计和性能评价，对整个复合材料的发展有重要的推动作用。

由于增强结构的复杂性，相比于单向板和层合板结构而言，纺织复合材料力学性能的分析显得更为复杂。目前通常的方法是抽取重复循环单元形成单胞，用单向板刚度矩阵和经典层合板理论计算单胞刚度矩阵，组装形成复合材料整体刚度性能。强度预测对于纺织复合材料而言是极其复杂的工作，目前对于单向板有统计假设条件下的随机破坏理论，但对于纺织复合材料比较有效的仍是建立在渐次破坏基础上的刚度降解，并结合最大应力准则、最大应变准则或混合准则作强度预测。

本章首先简要介绍复合材料力学基本知识，然后在此基础上，分别介绍二维和三维纺织复合材料力学性能的分析方法。

1　纺织复合材料热弹性性能分析

1.1　复合材料力学基础知识

1.1.1　广义虎克定律

对于各向异性弹性材料，有如下的线性应力应变关系：

$$\{\boldsymbol{\sigma}\} = [C]\{\boldsymbol{\varepsilon}\} \tag{4.4-1}$$

式中 $\{\boldsymbol{\sigma}\} = \{\sigma_{11}\quad \sigma_{22}\quad \sigma_{33}\quad \sigma_{23}\quad \sigma_{31}\quad \sigma_{12}\}^{\mathrm{T}}$

$\{\boldsymbol{\varepsilon}\} = \{\varepsilon_{11}\quad \varepsilon_{22}\quad \varepsilon_{33}\quad \varepsilon_{23}\quad \varepsilon_{31}\quad \varepsilon_{12}\}^{\mathrm{T}}$

$$[C] = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \tag{4.4-2}$$

式中，$\boldsymbol{\sigma}_{ij}$、$\boldsymbol{\varepsilon}_{ij}$ 为应力、应变分量；C_{ij} 为刚度矩阵分量。刚度矩阵 $[C]$ 是对称矩阵，36 个分量中只有 21 个是独立分量。

式（4.4-1）可以写成：

$$\{\boldsymbol{\varepsilon}\} = [S]\{\boldsymbol{\sigma}\} \tag{4.4-3}$$

其中 $[S]$ 是 $[C]$ 的逆阵，有：

$$[S] = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & S_{16} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} & S_{26} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & S_{34} & S_{35} & S_{36} \\ S_{41} & S_{42} & S_{43} & S_{44} & S_{45} & S_{46} \\ S_{51} & S_{52} & S_{53} & S_{54} & S_{55} & S_{56} \\ S_{61} & S_{62} & S_{63} & S_{64} & S_{65} & S_{66} \end{bmatrix} \tag{4.4-4}$$

式中，S_{ij} 为柔度矩阵分量。

在笛卡儿坐标系中的小变形问题，应变可定义为：

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right) \tag{4.4-5}$$

式中，x_i（$i=1, 2, 3$）为笛卡儿坐标系的 3 个坐标轴；u_i（$i=1, 2, 3$）为 3 个坐标方向上的位移。

对于正交各向异性材料，即存在 3 个正交对称平面，式（4.4-1）可写成：

$$\begin{Bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{12} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} = \begin{Bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ 2\varepsilon_{23} \\ 2\varepsilon_{31} \\ 2\varepsilon_{12} \end{Bmatrix} \tag{4.4-6}$$

式（4.4-6）中只存在 9 个独立刚度常数。同样，有如下柔度矩阵：

$$[S] = [C]^{-1} = \begin{bmatrix} 1/E_1 & -\nu_{12}/E_1 & -\nu_{13}/E_1 & 0 & 0 & 0 \\ -\nu_{12}/E_1 & 1/E_2 & -\nu_{23}/E_2 & 0 & 0 & 0 \\ -\nu_{13}/E_1 & -\nu_{23}/E_2 & 1/E_3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/G_{23} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1/G_{13} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1/G_{12} \end{bmatrix} \tag{4.4-7}$$

式中，E_1，E_2，E_3，G_{12}，G_{13}，G_{23}，ν_{12}，ν_{13}，ν_{23} 为工程常数。

1.1.2　体积代表单元和有效性能

复合材料细观结构的非均质特性，可以用宏观连续介质近似，同时工程结构在此理想化条件下具有等价的力学性能。这种理想化条件建立于复合材料体积代表单元之上，该体积代表单元相对于细观结构而言是足够大的，包括足够数量的单独组分材料和细观特征；而相对于整个结构体而言又足够小，使该体积单元实际是复合材料平均性能的反映。这样连续介质力学可以用于复合材料整体的分析和设计，而不必考虑具体不同的细观结构。

体积代表单元在宏观的均匀应力和应变场中且无体力作用时，平均应力或平均应变分量可以定义为：

$$\bar{\sigma}_{ij} = \frac{1}{V}\int_V \sigma_{ij}\,\mathrm{d}V \tag{4.4-8a}$$

$$\bar{\varepsilon}_{ij} = \frac{1}{V}\int_V \varepsilon_{ij}\,\mathrm{d}V \tag{4.4-8b}$$

当体积代表单元在其表面边界 S 受如下位移场时：

$$u_i|_S = \varepsilon_{ij}^0 x_j \quad (i,\ j=1,\ 2,\ 3) \tag{4.4-9}$$

材料平均应变 $\bar{\varepsilon}_{ij}$ 与所施加的应变常量相等，即当界面理想黏结时有：$\bar{\varepsilon}_{ij} = \varepsilon_{ij}^0$。$\varepsilon_{ij}^0$ 为应变常量；x_j（$j=1, 2, 3$）为体积代表单元外法线矢量的分量。

当体积代表单元在其表面边界 S 受如下应力场时：

$$t_i|_S = \sigma_{ij}^0 n_j \quad (i,\ j=1,\ 2,\ 3) \tag{4.4-10}$$

材料平均应力等同于所施加的应力常量，即：$\bar{\sigma}_{ij} = \sigma_{ij}^0$。$\sigma_{ij}^0$ 为应力常量；n_j（$j=1, 2, 3$）为体积代表单元外法线矢量的分量。

式（4.4-9）和式（4.4-10）分别定义等应变和等应力均质边界条件，由此平均应力或应变对体积代表单元所做的功与微应力或微应变所做的功等价。

根据体积代表单元的平均应力和平均应变，可以定义等应力和等应变条件下的复合材料有效性能。

1）在等应变边界条件下　对体积代表单元施加式（4.4-9）

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

所表示的均匀位移场条件，则有如下的应力应变关系：

$$\{\bar{\sigma}\} = [\bar{C}]\{\bar{\varepsilon}\} \tag{4.4-11}$$

其中 $\{\bar{\sigma}\} = \{\bar{\sigma}_{11}\ \bar{\sigma}_{22}\ \bar{\sigma}_{33}\ \bar{\sigma}_{23}\ \bar{\sigma}_{31}\ \bar{\sigma}_{12}\}^T$

$\{\bar{\varepsilon}\} = \{\bar{\varepsilon}_{11}\ \bar{\varepsilon}_{22}\ \bar{\varepsilon}_{33}\ \bar{\varepsilon}_{23}\ \bar{\varepsilon}_{31}\ \bar{\varepsilon}_{12}\}^T$

$$[\bar{C}] = \begin{bmatrix} \bar{C}_{11} & \bar{C}_{12} & \bar{C}_{13} & \bar{C}_{14} & \bar{C}_{15} & \bar{C}_{16} \\ \bar{C}_{21} & \bar{C}_{22} & \bar{C}_{23} & \bar{C}_{24} & \bar{C}_{25} & \bar{C}_{26} \\ \bar{C}_{31} & \bar{C}_{32} & \bar{C}_{33} & \bar{C}_{34} & \bar{C}_{35} & \bar{C}_{36} \\ \bar{C}_{41} & \bar{C}_{42} & \bar{C}_{43} & \bar{C}_{44} & \bar{C}_{45} & \bar{C}_{46} \\ \bar{C}_{51} & \bar{C}_{52} & \bar{C}_{53} & \bar{C}_{54} & \bar{C}_{55} & \bar{C}_{56} \\ \bar{C}_{61} & \bar{C}_{62} & \bar{C}_{63} & \bar{C}_{64} & \bar{C}_{65} & \bar{C}_{66} \end{bmatrix} \tag{4.4-12}$$

式中，$\bar{\sigma}_{ij}$、$\bar{\varepsilon}_{ij}$为平均应力和平均应变分量；$\bar{C}_{ij}$为有效刚度常数。

2）在等应力边界条件下　对体积代表单元施加式（4.4-10）所表示的均匀应力场条件，则有：

$$\{\bar{\varepsilon}\} = [\bar{S}]\{\bar{\sigma}\} \tag{4.4-13}$$

其中

$$[\bar{S}] = \begin{bmatrix} \bar{S}_{11} & \bar{S}_{12} & \bar{S}_{13} & \bar{S}_{14} & \bar{S}_{15} & \bar{S}_{16} \\ \bar{S}_{21} & \bar{S}_{22} & \bar{S}_{23} & \bar{S}_{24} & \bar{S}_{25} & \bar{S}_{26} \\ \bar{S}_{31} & \bar{S}_{32} & \bar{S}_{33} & \bar{S}_{34} & \bar{S}_{35} & \bar{S}_{36} \\ \bar{S}_{41} & \bar{S}_{42} & \bar{S}_{43} & \bar{S}_{44} & \bar{S}_{45} & \bar{S}_{46} \\ \bar{S}_{51} & \bar{S}_{52} & \bar{S}_{53} & \bar{S}_{54} & \bar{S}_{55} & \bar{S}_{56} \\ \bar{S}_{61} & \bar{S}_{62} & \bar{S}_{63} & \bar{S}_{64} & \bar{S}_{65} & \bar{S}_{66} \end{bmatrix} \tag{4.4-14}$$

式中，$\bar{S}_{ij}$为有效柔度常数。

对于具有确定尺寸复合材料的体积代表单元，由式（4.4-9）和式（4.4-10）采用均匀边界得到的有效性能是一致的，即：$[\bar{C}] = [\bar{S}]$。当式（4.4-9）或式（4.4-10）的边界条件施加于复合材料体积代表单元时，可以用分析方法或数值方法求解应力或应变值。分析方法需要引入假设条件以简化问题，由此得到体积代表单元有效性能的封闭解。数值方法的假设条件没有分析方法严格，但可以较多地考虑体积代表单元的特性，并从多尺度上建模，不过需要对体积代表单元信息有较多的了解。

1.1.3 混合定律和 Mori－Tanaka 理论

以线弹性圆球状颗粒随机分布于弹性基体中形成的二相复合材料为例，平均应力和应变分别是：

$$\{\bar{\sigma}\} = c_1\{\bar{\sigma}^{(1)}\} + c_2\{\bar{\sigma}^{(2)}\} \tag{4.4-15a}$$

$$\{\bar{\varepsilon}\} = c_1\{\bar{\varepsilon}^{(1)}\} + c_2\{\bar{\varepsilon}^{(2)}\} \tag{4.4-15b}$$

式中，c_1、c_2 为各相的体积分数，且：$c_1 + c_2 = 1$；$\bar{\sigma}^{(i)}$、$\bar{\varepsilon}^{(i)}$为各相的平均应力、应变矢量（$i=1$，2）。

引入各相的应力和应变关系，上式可写成：

$$\{\bar{\sigma}\} = c_1[C^{(1)}]\{\bar{\varepsilon}^{(1)}\} + c_2[C^{(2)}]\{\bar{\varepsilon}^{(2)}\} \tag{4.4-16a}$$

$$\{\bar{\varepsilon}\} = c_1[S^{(1)}]\{\bar{\sigma}^{(1)}\} + c_2[S^{(2)}]\{\bar{\sigma}^{(2)}\} \tag{4.4-16b}$$

与体积代表单元平均应变和应力相对应的各相的平均应变和应力是：

$$\{\bar{\varepsilon}^{(i)}\} = [A_i]\{\bar{\varepsilon}\} \qquad \{\bar{\sigma}^{(i)}\} = [B_i]\{\bar{\sigma}\} \quad (i=1,2) \tag{4.4-17}$$

式中，$[A_i]$、$[B_i]$ 为多相材料分布密度矩阵（$i=1$，2）；且：$c_1[A_1] + c_2[A_2] = [I]$，$c_1[B_1] + c_2[B_2] = [I]$。

将式（4.4-17）代入式（4.4-16），得到复合材料的有效刚度和柔度矩阵：

$$[\bar{C}] = c_1[C^{(1)}][A_1] + c_2[C^{(2)}][A_2] \tag{4.4-18a}$$

$$[\bar{S}] = c_1[S^{(1)}][B_1] + c_2[S^{(2)}][B_2] \tag{4.4-18b}$$

由 $c_1[A_1] + c_2[A_2] = [I]$，式（4.4-18）可成为：

$$[\bar{C}] = [C^{(1)}] + c_2\{[C^{(2)}] - [C^{(1)}][A_2]\} \tag{4.4-19a}$$

$$[\bar{S}] = [S^{(1)}] + c_2\{[S^{(2)}] - [S^{(1)}][B_2]\} \tag{4.4-19b}$$

如果假设复合材料整体各部分应变相等，即：$[A_1] = [A_2] = [I]$，则：

$$[\bar{C}] = c_1[C^{(1)}] + c_2[C^{(2)}] \tag{4.4-20}$$

同样，如果复合材料整体各部分应力相等，即：$[B_1] = [B_2] = [I]$，则：

$$[\bar{S}] = c_1[S^{(1)}] + c_2[S^{(2)}] \tag{4.4-21}$$

式（4.4-20）和式（4.4-21）称为 Voigt 和 Reuss 近似。Hill 曾证明这分别是复合材料刚度的上限和柔度的下限。

Mori 和 Tanaka 提出用本征应变计算含有非对称夹杂物基体中内应力的方法，其中夹杂物的平均应变可用单一夹杂物包埋于无限大基体并受等同于基体的平均应变情况来近似，由此得到下列方程：

$$\{\bar{\varepsilon}^{(2)}\} = [T_s]\{\bar{\varepsilon}^{(1)}\} \tag{4.4-22}$$

式中，上标 1 表示基体，上标 2 表示夹杂物；$[T_s]$ 是应变转换矩阵，当单一夹杂物颗粒包埋于无限大基体并受由平均基体应变 $[\bar{\varepsilon}^{(1)}]$ 定义的均匀位移边界条件时，可以确定 $[T_s]$。

将式（4.4-22）代入式（4.4-16），得到按整体平均应变 $[\bar{\varepsilon}]$ 而定义的 $[\bar{\varepsilon}^{(1)}]$。结合式（4.4-16）可得到矩阵 $[A_2] = [T_s](c_1[I] + c_2[T_s])^{-1}$，将其代入式（4.4-19）可得到总体刚度或柔度矩阵。

1.1.4 经典层合板理论

在 Kirchhoff 假设条件下，复合材料层合板有如下的本构关系：

$$\begin{Bmatrix} N \\ M \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{ij} & B_{ij} \\ B_{ij} & D_{ij} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon^0 \\ \kappa \end{Bmatrix} \tag{4.4-23}$$

式中，N、M 为合力和合力矩；ε^0、κ 为中面的应变和曲率；$[A_{ij}]$、$[B_{ij}]$、$[D_{ij}]$ 为面内刚度矩阵、耦合刚度矩阵、弯曲刚度矩阵。

并有：

$$(A_{ij}\ \ B_{ij}\ \ D_{ij}) = \int_{-h/2}^{h/2} \bar{Q}_{ij}(1\ \ z\ \ z^2)\mathrm{d}z = \sum_{k=1}^{n}\int_{h_{k-1}}^{h_k}(1\ \ z\ \ z^2)(\bar{Q}_{ij})_k \mathrm{d}z \ (i,j=1,2,6) \tag{4.4-24}$$

式中，$\bar{Q}_{ij}$为单层板的刚度矩阵。

式（4.4-23）的逆阵是：

$$\begin{Bmatrix} \varepsilon^0 \\ \kappa \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} a & c \\ b & d \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} N \\ M \end{Bmatrix} \tag{4.4-25}$$

当考虑温度效应时，式（4.4-23）成为：

$$\begin{Bmatrix} N \\ M \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} A & C \\ B & D \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon^0 \\ K \end{Bmatrix} - \Delta T \begin{pmatrix} A^* \\ B^* \end{pmatrix} \tag{4.4-26}$$

式中，ΔT 为均匀温度场的微小变化。

$$(A_i^*, B_i^*) = \sum_{k=1}^{n}\int_{h_{k-1}}^{h_k}(1,z)(Q_{ij})_k(\alpha_j)_k \mathrm{d}z \ (i,j=1,2,6) \tag{4.4-27}$$

式中，α_j 为线胀系数。

对式（4.4-26）求逆后，得：

$$\begin{Bmatrix} \varepsilon^0 \\ \kappa \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} a & c \\ b & d \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} N \\ M \end{Bmatrix} + \Delta T \begin{Bmatrix} a^* \\ b^* \end{Bmatrix} \tag{4.4-28}$$

其中

$$\begin{Bmatrix} a^* \\ b^* \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} a & c \\ b & d \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} A^* \\ B^* \end{Bmatrix} \tag{4.4-29}$$

对于由平行纤维组成的单向板，假定方向 1 是纤维方向，并与 x 轴的夹角是 θ，方向 2 和 3 与纤维垂直，见图 4.4-1。由横观各向同性材料的工程常数，弹性模量（E_{11}，$E_{22}=E_{33}$）、剪切刚度（$G_{13}=G_{12}$，G_{23}）和泊松比（ν_{12}），与 xyz 轴倾斜的单向板的弹性常数是：

$$\frac{1}{E_{xx}(\theta)} = \frac{\cos^4\theta}{E_{11}} + \left(\frac{1}{G_{12}} - \frac{2\nu_{21}}{E_{22}}\right)\cos^2\theta\sin^2\theta + \frac{\sin^4\theta}{E_{22}} \tag{4.4-30a}$$

$$E_{yy}(\theta) = E_{22} = E_{33} \tag{4.4-30b}$$

$$\frac{1}{G_{yy}(\theta)} = \frac{\sin^2\theta}{G_{12}} + \frac{\sin^2\theta}{G_{23}} \tag{4.4-30c}$$

$$\nu_{yx}(\theta) = \nu_{21}\cos^2\theta + \nu_{32}\sin^2\theta \tag{4.4-30d}$$

图 4.4-1　复合材料单向板坐标系

同时由横观各向同性复合材料单向板假设，存在如下关系：

$\nu_{11}=\nu_{13}$，$E_{11}/\nu_{12}=E_{22}/\nu_{21}$，$\nu_{23}=\nu_{32}$，$G_{23}=E_{22}/2(1+\nu_{23})$

有此可得图 4.4-1 所示单向板的刚度矩阵是：

$$Q_{ij}(\theta) = \begin{bmatrix} E_{xx}(\theta)/D_\nu & E_{xx}(\theta)\nu_{yx}(\theta)/D_\nu & 0 \\ E_{xx}(\theta)\nu_{yx}(\theta)/D_\nu & E_{yy}(\theta)/D_\nu & 0 \\ 0 & 0 & G_{xy}(\theta) \end{bmatrix} \tag{4.4-31}$$

式中　$D_\nu = 1-\nu_{yy}^2(\theta)E_{xx}(\theta)/E_{yy}(\theta)$。

把式（4.4-31）代入式（4.4-24），可以计算层合板的刚度矩阵，求逆后得到柔度矩阵，并可进一步得到层合板的工程常数。

1.2　二维纺织复合材料刚度

二维纺织复合材料是二维平面织物叠层以后而成的层合板，刚度分析的出发点是从织物结构单胞出发，把真实的结构单胞简化成单向板组合体，用经典层合板理论计算刚度矩阵。本章按织物结构的不同，分为二向机织复合材料、三向机织复合材料和针织复合材料三个类型，分别予以介绍。

1.2.1　二向机织复合材料

二向机织复合材料是以平面机织物作为增强结构的层合板。按机织物组织结构的不同，有平纹、斜纹和缎纹三种基本组织类型。在分析机织复合材料刚度时，有不同的构建单胞方法。同时按照基本结构形式，可分为一维、二维和三维模型。

（1）一维模型

在 20 世纪 80 年代早期，Ishikawa 和 Chou 提出预测机织复合材料的三种分析模型，即拼接模型（Mosaic Model）、纤维卷曲起伏模型（Fiber Undulated Crimp Model）和桥接模型（Bridging Model）。

1）拼接模型　图 4.4-2a 是缎纹织物横截面图，图中阴影部分是垂直于纸面的纤维束，空白部分是平行于纸面的纤维束。忽略交织点处的起伏，图 4.4-2a 可简化成图 4.4-2b，该图是两层单向板组合成的反对称层合板，不同位置的叠层方式如图 4.4-2c 所示。由于类似于块状拼接，所以命名为拼接模型或马赛克模型。在拼接模型中，复合材料理想化为反对称正交铺层层合板，按经典层合板理论并忽略厚度方向的剪切变形，可得到：

$$\begin{Bmatrix} N \\ M \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{ij} & B_{ij} \\ B_{ij} & D_{ij} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon \\ \kappa \end{Bmatrix} \tag{4.4-32}$$

$$(A_{ij} \quad B_{ij} \quad D_{ij}) = \int_{-h/2}^{h/2} \overline{Q}_{ij}(1 \quad z \quad z^2)\mathrm{d}z \tag{4.4-33}$$

式中，$\overline{Q}_{ij}$ 为单向板全局坐标系下的刚度矩阵。

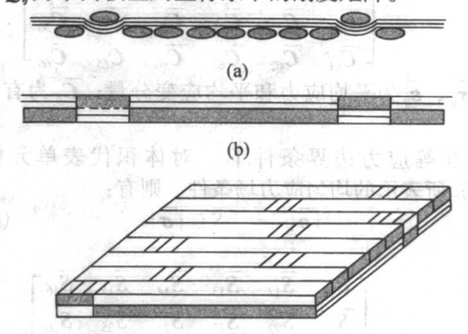


图 4.4-2　机织复合材料的拼接模型

作为一级近似，假定在中面是等应变场，反对称正交铺层复合材料单胞的有效刚度常数：

$$\overline{A}_{ij} = \frac{1}{A_{uc}}\iint_{A_{uc}} A_{ij}\,\mathrm{d}A, \overline{B}_{ij} = \frac{1}{A_{uc}}\iint_{A_{uc}} B_{ij}\,\mathrm{d}A, \overline{D}_{ij} = \frac{1}{A_{uc}}\iint_{A_{uc}} D_{ij}\,\mathrm{d}A \tag{4.4-34}$$

式中，变量上的横线符号表示该变量在单胞面积 A_{uc} 上的平均。用这些刚度常数可以转换得到柔度常数的下限。对于由同种纤维材料制成的机织物，式（4.4-34）可以简化成：

$$\overline{A}_{ij} = A_{ij}^*, \ \overline{B}_{ij} = \left(1-\frac{2}{n_g}\right)B_{ij}^*, \ \overline{D}_{ij} = D_{ij}^* \tag{4.4-35}$$

式中，A_{ij}^*、B_{ij}^*、D_{ij}^* 为双层正交反对称层合板的刚度矩阵；n_g 为织物一个组织循环中经纱根数或纬纱根数。

本构方程（4.4-32）可以写成如下的柔度形式：

$$\begin{Bmatrix} \varepsilon \\ K \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{ij} & b_{ij} \\ b_{ij} & d_{ij} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} N \\ M \end{Bmatrix} \tag{4.4-36}$$

$$\overline{a}_{ij} = \frac{1}{A_{uc}}\iint_{A_{uc}} a_{ij}\,\mathrm{d}A, \overline{b}_{ij} = \frac{1}{A_{uc}}\iint_{A_{uc}} b_{ij}\,\mathrm{d}A, \overline{d}_{ij} = \frac{1}{A_{uc}}\iint_{A_{uc}} d_{ij}\,\mathrm{d}A \tag{4.4-37}$$

式（4.4-37）给出柔度常数上限或刚度常数下限。对于同种材料，平均值可以简化成：

$$\overline{a}_{ij} = a_{ij}^*, \ \overline{b}_{ij} = \left(1-\frac{2}{n_g}\right)b_{ij}^*, \ \overline{d}_{ij} = d_{ij}^* \tag{4.4-38}$$

式中，a_{ij}^*、b_{ij}^*、d_{ij}^* 为双层反对称正交铺层柔度矩阵。

2）纤维卷曲起伏模型　拼接模型给出机织物复合材料单胞有效刚度常数下限（或柔度常数上限），但没有考虑经纬纱在交织区域纤维的连续性及应力和应变的不均匀性。纤维卷曲起伏模型则考虑了纤维束的连续性和卷曲起伏，如图 4.4-3 所示，模型中纬纱起伏形态可用在长度为 a_u 内的正弦曲线表达：

$$h_1 = \frac{h_t}{4}\left\{1-\sin\left[\left(x-\frac{a}{2}\right)\frac{\pi}{a_u}\right]\right\} \tag{4.4-39}$$

经纱截面形态是：

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

$$h_2(x)=\begin{cases}\dfrac{h_t}{4}\left\{1-\sin\left[\left(x-\dfrac{a}{2}\right)\dfrac{\pi}{a_u}\right]\right\} & a_0\leqslant x\leqslant a/2\\ \dfrac{h_t}{4}\left\{-1-\sin\left[\left(x-\dfrac{a}{2}\right)\dfrac{\pi}{a_u}\right]\right\} & a/2\leqslant x\leqslant a_2\end{cases}\tag{4.4-40}$$

式中，$a_0=(a-a_u)/2$，$a_2=(a+a_u)/2$。

很明显，上述两个函数均与 Y 轴无关，表明在模型中没有考虑 y 方向经纬纱的卷曲分布。此即一维模型的典型特征。

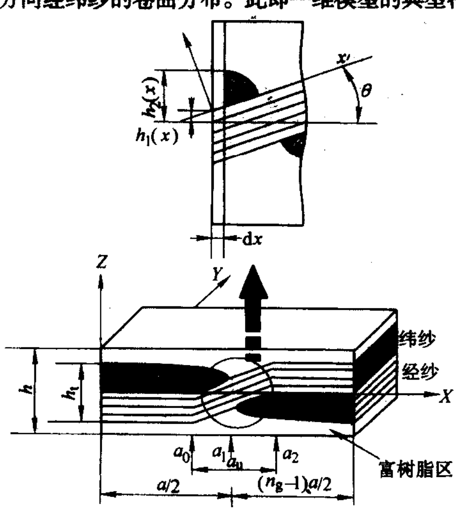


图 4.4-3　纤维卷曲起伏模型

图 4.4-3 中，单胞有两个正交铺层区域和一个卷曲正交铺层区域。对于卷曲纱线，纱线与全局坐标夹角 θ 是 x 的函数并可以由函数 $h_1(x)$ 得到，卷曲起伏的纬纱的刚度矩阵 $\overline{Q}_{ij}^{F}$ 可用刚度常数 Q_{ij}^{F} 和 θ 角得到，即：

$$Q_{ij}^{F}(\theta)=\begin{bmatrix}E_x^F(\theta)/D_\nu & E_x^F(\theta)\nu_{xy}^F(\theta)/D_\nu & 0\\ E_x^F(\theta)\nu_{xy}^F(\theta)/D_\nu & E_x^F(\theta)/D_\nu & 0\\ 0 & 0 & G_{xy}^F(\theta)\end{bmatrix}\quad(i,j=1,2,6)\tag{4.4-41}$$

$$\begin{aligned}&E_x^F(\theta)=1/[l_\theta^4/E_x^F+(1/G_{xz}^F-2\nu_{yx}^F/E_x^F)l_\theta^2m_\theta^2+m_\theta^4/E_z^F]\\&\nu_{yx}^F(\theta)=\nu_{zx}^F l_\theta^2+\nu_{yz}^F m_\theta^2\\&G_{xy}^F(\theta)=G_{xy}^F l_\theta^2+G_{yz}^F m_\theta^2\\&E_y^F(\theta)=E_y^F=E_x^F\\&D_\nu=1-\nu_{yx}^F(\theta)^2E_y^F(\theta)/E_x^F(\theta)\end{aligned}\tag{4.4-42}$$

式中，$l_\theta=\cos\theta$，$m_\theta=\sin\theta$。另外，

$$\theta(x)=\arctan\left(\frac{\mathrm{d}h_1(x)}{\mathrm{d}x}\right)\tag{4.4-43}$$

根据经典层合板理论，得到图 4.4-3 所示层合板的刚度矩阵：

$$\begin{aligned}A_{ij}(x)&=Q_{ij}^{W}[h_2(x)-h_1(x)]+Q_{ij}^{F}(x)h_t/2+\\&\quad Q_{ij}^{M}[h_1(x)-h_2(x)+h-h_t/2]\\B_{ij}(x)&=\frac{1}{4}Q_{ij}^{W}[h_2(x)-h_1(x)]h_t+\frac{1}{2}Q_{ij}^{F}(x)[h_1(x)-h_t/4]h_t\\D_{ij}(x)&=\frac{1}{3}Q_{ij}^{W}\{[h_1(x)-h_t/2]^3-h_2^3(x)+h^3/4\}+\\&\quad\frac{1}{3}Q_{ij}^{F}(x)[h_t^3/8-3h_t^2h_1(x)/4+3h_th_1^2(x)/2]+\\&\quad\frac{1}{3}Q_{ij}^{W}[h_2^3(x)-h_1^3(x)]\end{aligned}\tag{4.4-44}$$

式中，上标 F，W 和 M 分别表示纬纱、经纱和基体。

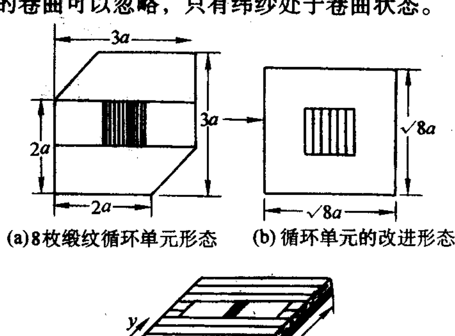
对式（4.4-44）求逆得到柔度矩阵。在图 4.4-3 中卷曲段和直线段的小片段内均匀应力假设条件下，可以算得如下的平均柔度性能：

$$\begin{aligned}\overline{a}_{ij}&=\left(1-\frac{2a_u}{n_g a}\right)a_{ij}^{*}+\frac{2}{n_g a}\int_{a_0}^{a_2}a_{ij}^{*u}(x)\mathrm{d}x\\\overline{b}_{ij}&=\left(1-\frac{2}{n_g}\right)b_{ij}^{*}+\frac{2}{n_g a}\int_{a_0}^{a_2}b_{ij}^{*u}(x)\mathrm{d}x\\\overline{d}_{ij}&=\left(1-\frac{2a_u}{n_g a}\right)d_{ij}^{*}+\frac{2}{n_g a}\int_{a_0}^{a_2}d_{ij}^{*u}(x)\mathrm{d}x\end{aligned}\tag{4.4-45}$$

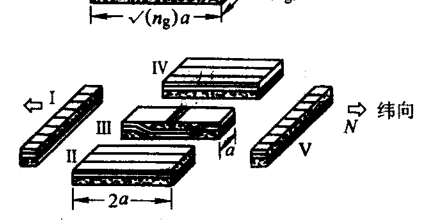
式中，a_{ij}^{*}，b_{ij}^{*} 和 d_{ij}^{*} 是图 4.4-3 中直线段两层正交反对称层合板的面内柔度、耦合柔度和弯曲柔度矩阵；a_{ij}^{*u}，b_{ij}^{*u} 和 d_{ij}^{*u} 是卷曲段的柔度矩阵。

拼接模型和纤维卷曲起伏模型对于理解机织复合材料力学性能十分有效。如从上述这两个模型可以得知，面内刚度 C_{11} 随纤维卷曲程度增大而迅速减小，若在式（4.4-45）中的 a_{ij} 表达式中取两个极端例子：平纹织物 $n_g=2$ 和正交铺层层合板 $1/n_g=0$（即纱线为直线状），两者刚度取两个极端值。

3）桥接模型　桥接模型考虑纤维卷曲区域和周边直线状纤维区域的相互作用，如图 4.4-4 所示。对于组织循环数为 8 的 8 枚缎纹织物，可以选图 4.4-4a 所示的六边形重复单元作为单胞。为计算方便，此单胞在等面积下可以转化为图 4.4-4b 中的正方形，图 4.4-4c 是桥接模型示意图。为了计算有效刚度，可以把正方形单胞分解成五个部分，图中区域Ⅰ，Ⅱ，Ⅳ，Ⅴ由直线状纤维组成，可以看作为正交铺层层合板，区域Ⅲ包括交织结构，假设在图 4.4-4c 中的纬向载荷下经纱的卷曲可以忽略，只有纬纱处于卷曲状态。



(a) 8枚缎纹循环单元形态　(b) 循环单元的改进形态



(c) 理想化的桥接模型

图 4.4-4　桥接模型

当区域Ⅱ，Ⅲ和Ⅳ在等应变条件下（即等同的中面平均应变和中面曲率），可以得到区域Ⅱ，Ⅲ和Ⅳ的平均刚度常数。由区域Ⅰ，Ⅴ和Ⅱ，Ⅲ，Ⅳ的组合体（即等同于平均合应力），可以计算单胞的平均柔度常数。桥接模型同时采用了等应变和等应力假设条件，且只有在缎纹组织循环中，当经纱或纬纱循环数 $n_g\geqslant4$ 时才适用。

图 4.4-4 中区域Ⅱ，Ⅲ，Ⅳ在 x 方向载荷下（等应变条件），平均刚度常数是：

$$\overline{A}_{ij}=\frac{1}{\sqrt{n_g}}[(\sqrt{n_g}-1)A_{ij}+\overline{A}_{ij}^{c}]\tag{4.4-46}$$

式中，$\overline{A}_{ij}^{c}$ 为求逆后的刚度常数，可以从区域Ⅱ和Ⅳ的正交

层合板推导得到。

另外，在 x 方向载荷的等应力假设条件下，可得到柔度常数：

$$\bar{a}_{ij}^{s}=1/\sqrt{n_g}\left[\left(2\,\bar{a}_{ij}+\left(\sqrt{n_g}-2\right)\,a_{ij}\right)\right] \tag{4.4-47}$$

式中，$\bar{a}_{ij}^{s}$为式（4.4-46）中$\bar{A}_{ij}$的逆阵，上标“s”表示整个缎纹织物复合材料的性能。由此逆阵可以得到整个单胞的$\bar{A}_{ij}^{s}$、$\bar{B}_{ij}^{s}$和$\bar{D}_{ij}^{s}$。

为分析复合材料热性能，可对式（4.4-27）和式（4.4-29）中的 A_i^*、B_i^* 或 a_i^*、b_i^* 取平均。当图 4.4-4 中的区域Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ在等应变条件下，有：

$$\left\{\begin{matrix}\bar{A}^*\\ \bar{B}^*\end{matrix}\right\}=\frac{1}{\sqrt{n_g}}=\left\{\begin{matrix}A^{*c}\\ B^{*c}\end{matrix}\right\}+\left(1-\frac{1}{\sqrt{n_g}}\right)\left\{\begin{matrix}A^*\\ B^*\end{matrix}\right\} \tag{4.4-48}$$

对上式求逆，得：

$$\left\{\begin{matrix}\bar{a}^*\\ \bar{b}^*\end{matrix}\right\}=\begin{bmatrix}\bar{a} & \bar{b}\\ \bar{c} & \bar{d}\end{bmatrix}\left\{\begin{matrix}\bar{A}^*\\ \bar{B}^*\end{matrix}\right\} \tag{4.4-49}$$

式中，$\bar{a}$、$\bar{b}$、$\bar{d}$分别是$\bar{A}$、$\bar{B}$和$\bar{D}$的逆阵。

整个缎纹织物增强复合材料可以认为是Ⅰ、Ⅱ－Ⅲ－Ⅳ、Ⅴ的串联，在 x 方向载荷作用下处于等应力状态，由此得到如下的热膨胀和热弯曲系数的平均值：

$$\left\{\begin{matrix}\bar{a}^{*s}\\ \bar{b}^{*s}\end{matrix}\right\}=\frac{2}{\sqrt{n_g}}\left\{\begin{matrix}\bar{a}^*\\ \bar{b}^*\end{matrix}\right\}+\left(1-\frac{2}{\sqrt{n_g}}\right)\left\{\begin{matrix}a^*\\ b^*\end{matrix}\right\} \tag{4.4-50}$$

图 4.4-5 是量纲为 1 的量 A_{11}/A_{11}（层合板）与 $1/n_g$ 的关系图。图中给出 4 层平纹织物复合材料和 2 层 8 枚缎纹织物复合材料的试验结果，其中包括桥接模型（$n_g\geqslant4$）和纤维卷曲起伏模型（$2\leqslant n_g\leqslant4$）的计算结果。图中 LWC 和 LWA 分别指局部经纱完全被限制和完全自由的两种状态，UB 和 LB 分别指拼接模型预测结果的上、下限。可以看出试验结果处于 LWC 和 LWA 之间。一般而言，拼接模型对于缎纹复合材料有较好的预测结果；纤维卷曲起伏模型对平纹复合材料预测结果与拼接模型相比，只是略微改善。

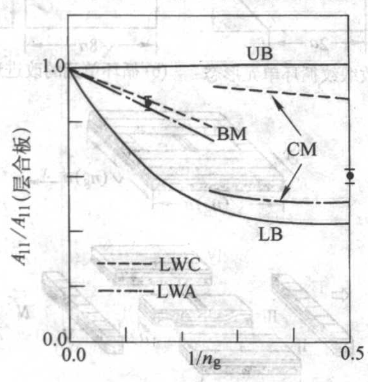


图 4.4-5　面内刚度计算值与实验值相关性

（碳纤织物/环氧复合材料）

BM—桥接模型；CM—纤维卷曲起伏模型；

UB、LB—拼接模型预测结果的上、下限

（2）二维模型

纤维卷曲起伏模型只考虑一方向的纤维连续性和卷曲起伏，因此称为一维模型。1992 年 Naik 等建立的二维模型同时考虑了经向和纬向的卷曲起伏、相邻纱线间可能存在的空隙以及纱线截面的真实形态，如图 4.4-6 所示。其中纱线轴线的卷曲构型也可用正弦函数描述，单胞分成直线正交铺层、卷曲正交铺层和纯基体区域 3 部分。对于图 4.4-6 中的二维模型，取 1/4 部分，如图 4.4-7a 所示。根据经典层合板理论，可将其简化成图 4.4-7b 的片状排列模型和图 4.4-7c 的单元排列模型。

在图 4.4-7b 的片状排列模型中，单胞分解成沿 Y 轴的 3 片，每片又转换成如图 4.4-7c 所示的 4 层层合板，即图中两基体层间的正交层合板。平纹织物单层板的有效弹性常数可以通过每个片状层合板组合算得。

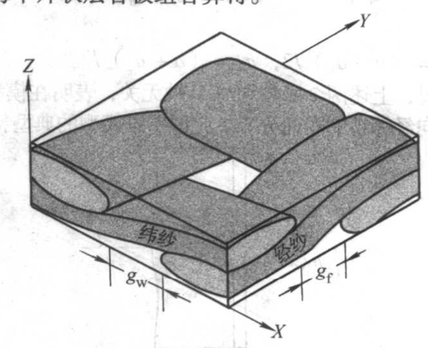
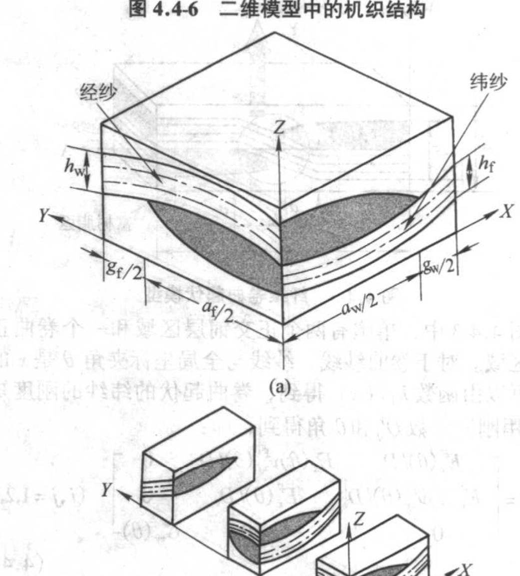


图 4.4-6　二维模型中的机织结构



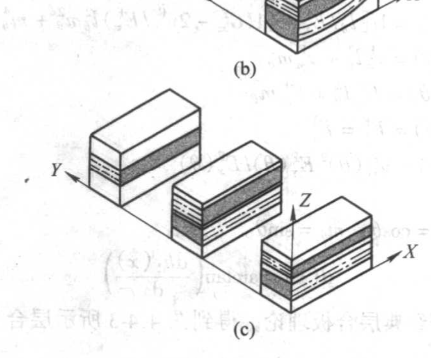


图 4.4-7　平纹织物单胞的片状排列模型

假定纱线截面面积均一，且纤维在纱线中只沿一个方向卷曲起伏，可以用下列 3 个方程描述纱线截面形态和纱线卷曲起伏：

$$z_1(x,y)=\frac{h_f+h_w+h_m}{2}+\frac{h_f}{2}\cos\left(\frac{\pi y}{a_f+g_f}\right)+\frac{h_w}{2}\cos\left(\frac{\pi x}{a_{xt}}\right)$$

$$z_2(x,y)=\frac{h_f+h_w+h_m}{2}+\frac{h_f}{2}\cos\left(\frac{\pi y}{a_f+g_f}\right)-\frac{h_w}{2}\cos\left(\frac{\pi x}{a_x+g_w}\right)$$

$$z_3(x,y)=\frac{h_f+h_w+h_m}{2}-\frac{h_f}{2}\cos\left(\frac{\pi y}{a_{yt}}\right)-\frac{h_w}{2}\cos\left(\frac{\pi x}{a_x+g_w}\right) \tag{4.4-51}$$

式中，$a_{xt}=\dfrac{a_w\left(a_w+g_w\right)}{a_w+2g_w}$；$a_{yt}=\dfrac{a_f\left(a_f+g_f\right)}{a_f+2g_f}$。

在式（4.4-51）中，$z_1(x, y)$ 定义经纱的上表面，$z_2(x, y)$ 定义经纱的下表面和纬纱的上表面，$z_3(x, y)$ 定义纬纱的下表面。经纱 x 和 y 的区间分别是 $[0, 0.5a_w; 0, 0.5(a_f+g_f)]$，纬纱 x 和 y 的区间分别是 $[0, 0.5(a_w+g_w); 0, 0.5a_f]$。

经、纬纱高度分别是：

$$h_{wp}(x)=z_1(x,y)-z_2(x,y)=\frac{h_w}{2}\cos\left(\frac{\pi x}{a_{xt}}\right)+\frac{h_w}{2}\cos\left(\frac{\pi x}{a_w+g_w}\right)$$

$$h_{wf}(y)=z_2(x,y)-z_3(x,y)=\frac{h_f}{2}\cos\left(\frac{\pi x}{a_{yt}}\right)+\frac{h_f}{2}\cos\left(\frac{\pi y}{a_w+g_w}\right) \tag{4.4-52}$$

纱线卷曲起伏方程可用纱中心线轨迹得到，经、纬纱的轨迹方程分别是：

$$z_{wp}(y)=\frac{z_1(0,y)+z_2(0,y)}{2}=\frac{h_f+h_w+h_m}{2}+\frac{h_f}{2}\cos\left(\frac{\pi y}{a_f+g_f}\right)$$

$$z_{wf}(y)=\frac{z_1(x,0)+z_2(x,0)}{2}=\frac{h_f+h_w+h_m}{2}+\frac{h_w}{2}\cos\left(\frac{\pi y}{a_w+g_w}\right) \tag{4.4-53}$$

对式（4.4-53）求导，可得到经纱相对于 y 轴取向角函数 $\theta_{wp}(y)$ 和纬纱相对于 x 轴取向角函数 $\theta_{wf}(x)$。

当纤维取向角已知时，可用与式（4.4-41）和式（4.4-42）类似的转换方程得到卷曲起伏纱线相对于整体坐标的降解柔度矩阵 $S_{ij}(\theta)$。

(3) 三维模型

一维和二维模型都是以经典层合板理论为基础，虽然考虑纱线卷曲起伏、纱线横截面形态和间隙，但只能用于面内性能计算。三维模型可以同时计算面内和面外性能。这里以 Tan 等建立的三维结构模型为例进行说明。

对于图 4.4-8a 的单胞，简化成图 4.4-8b 的模型，纤维卷曲起伏用倾斜直线表示，单胞分解成 9 个区域，用图 4.4-8b 的 3 种模块拼接而成。分析时，先计算每个模块的性能，然后在经纬向组装得到单胞整体性能。

对于图 4.4-8b 中的 SCPMIB 模块，刚度矩阵中每个元素是：

$$C_{11}=C_{11}^T V^T+C_{11}^B V^B \qquad C_{12}=C_{12}^T V^T+C_{12}^B V^B$$

$$C_{13}=C_{33}\left(\frac{C_{13}^T V^T}{C_{33}^T}+\frac{C_{13}^B V^B}{C_{33}^B}\right) \qquad C_{22}=C_{22}^T V^T+C_{22}^B V^B$$

$$C_{23}=C_{33}\left(\frac{C_{23}^T V^T}{C_{33}^T}+\frac{C_{23}^B V^B}{C_{33}^B}\right) \qquad C_{33}=\frac{C_{33}^T+C_{33}^B}{V^T C_{33}^B+V^B C_{33}^T}$$

$$C_{44}=\frac{C_{44}^T C_{44}^B}{V^T C_{44}^B+V^B C_{44}^T} \qquad C_{55}=\frac{C_{55}^T C_{55}^B}{V^T C_{55}^B+V^B C_{55}^T}$$

$$C_{66}=C_{66}^T V^T+C_{66}^B V^B \tag{4.4-54}$$

式中，V^T 为顶层纤维束（即图 4.4-8b 中经纱）的体积分数；V^B 为底层纤维束（即图 4.4-8b 中纬纱）的体积分数；C_{ij}^T 为顶层纤维束的刚度常数；C_{ij}^B 为底层纤维束刚度常数；C_{ij} 为 SCPMIB 模块的刚度常数。

对于图 4.4-8b 中的模块 UMIB，可以用式（4.4-54）得到在局部坐标系下的刚度常数 C_{ij} 和全局坐标系下的刚度常数 C'_{ij}：

$$[C'_{ij}]=[T]^{-1}[C_{ij}][T] \tag{4.4-55}$$

式中，$[T]$ ——Hamilton 张量转换矩阵。

$$[T]=\begin{bmatrix} l_1^2 & m_1^2 & n_1^2 & 2m_1n_1 & 2l_1n_1 & 2l_1m_1 \\ l_2^2 & m_2^2 & n_2^2 & 2m_2n_2 & 2l_2n_2 & 2l_2m_2 \\ l_3^2 & m_3^2 & n_3^2 & 2m_3n_3 & 2l_3n_3 & 3l_3m_3 \\ l_2l_3 & m_2m_3 & n_2n_3 & m_2n_3+m_3n_2 & l_2n_3+l_3n_2 & l_2m_3+l_3m_2 \\ l_1l_3 & m_1m_3 & n_1n_3 & m_1n_3+m_3n_1 & l_1n_3+l_3n_1 & l_1m_3+l_3m_1 \\ l_1l_2 & m_1m_2 & n_1n_2 & m_1n_2+m_2n_1 & l_1n_2+l_2n_1 & l_1m_2+l_2m_1 \end{bmatrix} \tag{4.4-56}$$

式中，$l_i=\cos(i, x)$；$m_i=\cos(i, y)$；$n_i=\cos(i, z)$，$(i=1, 2, 3)$。

当模块沿 x 方向（经向）拼接形成经向条状材料时，则该材料的平均性能是：

$$C_{11}^S=\frac{C_{11}^A C_{11}^B}{N^A V^A C_{11}^B+N^B V^B C_{11}^A} \qquad C_{12}^S=C_{11}^S\left[\frac{N^A C_{12}^A V^A}{C_{11}^A}+\frac{N^B C_{12}^B V^B}{C_{11}^B}\right]$$

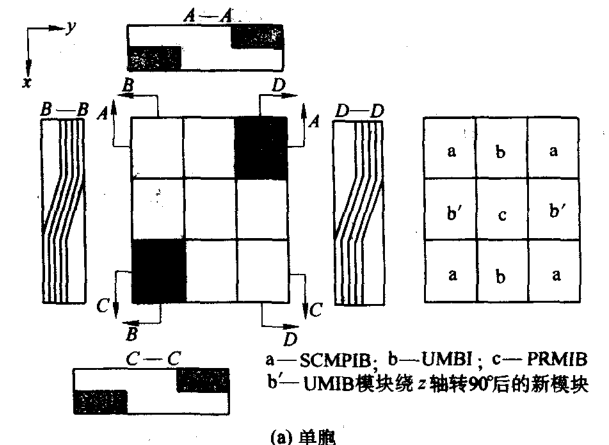
$$C_{13}^S=C_{11}^S\left[\frac{N^A C_{13}^A V^A}{C_{11}^A}+\frac{N^B C_{13}^B V^B}{C_{11}^B}\right] \qquad C_{22}^S=N^A C_{22}^S V^A+N^B C_{22}^B V^B$$

$$C_{23}^S=N^A C_{23}^S V^A+N^B C_{23}^B V^B \qquad C_{33}^S=N^A C_{33}^S V^A+N^B C_{33}^B V^B$$

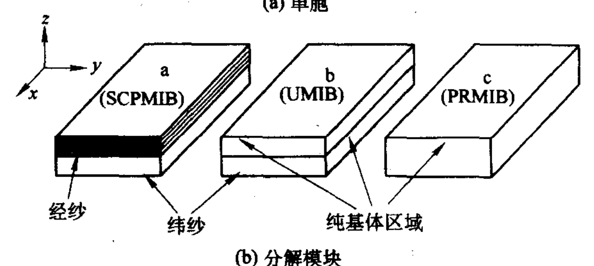
$$C_{44}^S=N^A C_{44}^S V^A+N^B C_{44}^B V^B \qquad C_{55}^S=N^A C_{55}^S V^A+N^B C_{55}^B V^B$$

$$C_{66}^S=\frac{C_{66}^A C_{66}^B}{N^A V^A C_{66}^B+N^B V^B C_{66}^A} \tag{4.4-57}$$

式中，N^A、N^B 为 A 和 B 模块在经向的条块数；V^A、V^B 为 A 和 B 模块在经向的体积分数；C_{ij}^A、C_{ij}^B、C_{ij}^S 为 A、B 模块和复合材料条块的刚度系数。



(a) 单胞



(b) 分解模块

SCPMIB—直线段纤维正交铺层模块；UMIB—卷曲起伏段纤维模块；PRMIB—纯基体模块

图 4.4-8　平纹织物复合材料单胞的三维简化模型

当模块沿纬向或 y 方向排列形成纬向条时，把式（4.4-57）中的指标 1 和 4 分别换成指标 2 和 5，就可以计算纬向条状材料的平均刚度性能。

单胞整体有效刚度性能可用经典层合板理论，把经、纬向条状材料性能组装得到。

1.2.2　热导率模型

如图 4.4-9 所示，Ning 和 Chou 把机织复合材料单胞简化，即用直线段代替织物中的纱线卷曲起伏交织段。由于图 4.4-9 的对称边界条件和整个单胞关于平面 $y=(a_w+g_w)/2$ 的反对称，只须考虑一半单胞；而这一半单胞可以进一步分解成相互串联的两部分，每一部分按局部材料性能又可进一步分解成几个子单元。

在计算横向性能时，1/4 单胞分解成 4 个并联子区域，每个子区域细分成串联单元，第 i 个热传导单元的热阻是：

$$R_i=\frac{L_i}{k_iS_i}\quad(i=1, 2, \cdots, n) \tag{4.4-58}$$

式中，L_i、k_i 为单元在热传导方向的长度和有效导热系数；

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

S_i 为与热传导方向相垂直的截面面积。

整体单胞有效热阻 R 和有效热导率 k_e 有如下关系：

$$R=\frac{2\ (a_f+g_f)}{k_e\ (a_w+g_w)\ h}\ \text{（面内）}\qquad(4.4\text{-}59a)$$

$$R=\frac{4h}{k_e\ (a_w+g_w)\ (a_f+g_f)}\ \text{（横向）}\qquad(4.4\text{-}59b)$$

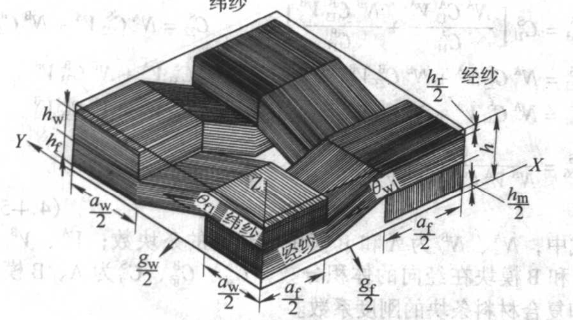


图 4.4-9 热传导计算时的理想化单胞

把式（4.4-59a）和式（4.4-59b）代入由热阻网络得到的等效热阻方程，就可以得到平纹机织复合材料面内和厚度方向热导率的封闭解。

1.2.3 三向机织复合材料

三向机织物是由相互成 60°夹角的三组纱线交织而成，织物单胞如图 4.4-10 所示。每组浸润基体后的理想化为图 4.4-11 所示的纤维起伏排列单向板，沿 x_1 方向单向板几何模型可用下列方程表示：

$$H(x_1)=\left[1+\sin\frac{\pi x_1}{l_1}\right]\frac{H_t}{2}\qquad(0\leqslant x_1\leqslant 2l_1)\quad(4.4\text{-}60)$$

式中，H_t 为单向板厚度。

每个单向板相对于 x_1，x_2 和 x_3 轴的偏轴角是：

$$\theta(x_i)=\arctan\left(\frac{\mathrm{d}h_i(x_i)}{\mathrm{d}x_i}\right)\quad(i=1,2,3)\qquad(4.4\text{-}61)$$

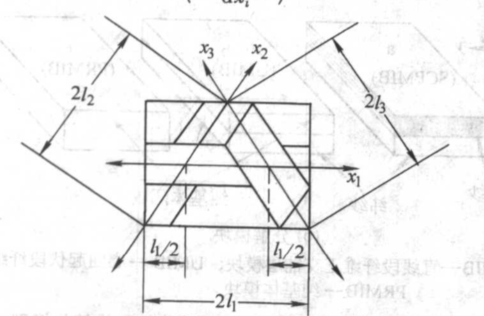


图 4.4-10 三向机织复合材料的单胞结构

在分析三向机织复合材料有效刚度性能时，每个纤维卷曲起伏单向板可分解成许多无穷小的单向板片段组合，每个片段有不同的偏轴角。假设每个片段受相同应力。针对图 4.4-11a 中 x_1 方向的纱线，在 x 方向的 $2l_1$ 长度内平均正应变是：

$$\bar{\varepsilon}_{xx}=\frac{1}{2l_1}\int_0^{2l_1}\frac{\sigma_{xx}}{E_{xx}(\theta_z)}\mathrm{d}x\qquad(4.4\text{-}62a)$$

$$\bar{\varepsilon}_{yy}=\frac{1}{2l_1}\int_0^{2l_1}\nu_{xy}(\theta_z)\frac{\sigma_{xx}}{E_{xx}(\theta_z)}\mathrm{d}x\qquad(4.4\text{-}62b)$$

x 方向平均弹性模量是：$\bar{E}_x=\dfrac{\sigma_{xx}}{\bar{\varepsilon}_{xx}}$。

结合式（4.4-31）可以计算刚度矩阵。

沿 x 和 y 方向的线胀系数分别是：

$$\alpha_{xx}=\frac{1}{2l_1}\int_0^{2l_1}(\alpha_{11}\cos^2\theta_z+\alpha_{22}\sin^2\theta_z)\mathrm{d}\theta_z;\alpha_{yy}=\alpha_{22};\alpha_{xy}=0\qquad(4.4\text{-}63)$$

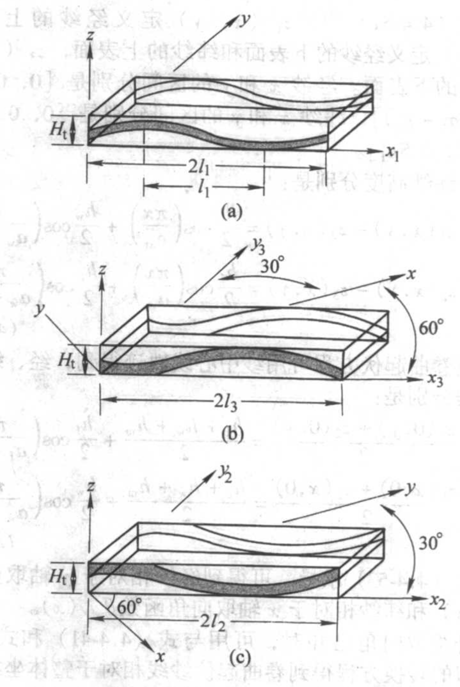


图 4.4-11 纬向和经向卷曲单向板几何构型

在 x_1 方向的刚度矩阵（Q_{ij}）可以用单向板刚度矩阵得到，在 x_2 和 x_3 方向的刚度矩阵（θ_{ij}）可以用坐标转换方法得到。

热应力系数 $\bar{q}_i$ 和转换后的热膨胀系数 $\bar{\alpha}_j$ 可表达成：

$$\bar{q}_i=\bar{Q}_{ij}\bar{\alpha}_j\qquad(4.4\text{-}64)$$

当在 $x-y$ 面内每个卷曲起伏单向板的热弹性能已知时，将其应用于整个复合材料，可以得到单胞在面内的有效弹性性能和热性能：

$$Q_{ij}^*=\sum_{n=1}^{3}V_f^{(n)}\bar{Q}_{ij}^{(n)}$$
$$\alpha_i^*=S_{ij}^*q_j^*\qquad(4.4\text{-}65)$$
$$q_i^*=\sum_{n=1}^{3}V_f^{(n)}\bar{q}_i$$

式中，V_f 为纤维体积分数；n 为纱线的 x_1，x_2，x_3 方向；S_{ij}^* 为 θ_{ij}^* 的逆阵。

目前关于三向机织复合材料的试验工作很少，Fujita 等曾研究织物结构对三向机织复合材料在不同方向拉伸载荷作用下弹性性能的影响，结果表明复合材料拉伸刚度是各向同性的，而强度不具有这种性质。

1.2.4 针织复合材料

以 Ruan 等在 1996 年用于预测平针和罗纹针织复合材料刚度模型为例。模型如图 4.4-12 所示，按照纱线空间构型构建单胞模型，纱线截面假定为圆形，纱线线段理想化为两段直线和两段圆弧的组成，针圈弧半径为 R_1。对于图中的 1/2 单胞，直线段纱线平行于 $x-y$ 平面，并与 x 轴的夹角为 θ_z，圆弧段纱线与织物平面夹角为 θ_z，且：

$$\theta_z=\arctan\left(\frac{L-R_1\cos\theta_z}{2R_1-0.5P}\right)\qquad(4.4\text{-}66)$$

式中，L、P 为单胞长度和宽度。

在图 4.4-12a 中各微小片段等应变条件下，有效刚度是：

$$[C]^s=\sum_{k=1}^{n}V_y^k[C']_y^k+V_m[C]_m\qquad(4.4\text{-}67)$$

式中，V_y^k 为第 k 个复合材料片段模型纱线体积分数；V_m 为基体体积分数；s 为复合材料片段；$[C']_y^k$ 为第 k 个纱线片段所组成的复合材料从局部坐标系（1-2-3）向全局坐标系（$x-y-z$）转换时的转换刚度矩阵。

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

为计算简单，单胞沿纵行分解成三个部分，先由直线段和圆弧段纱线计算刚度转换矩阵的方向余弦和纱线体积分数，再假定所有纱线片段串联，得到单胞的柔度矩阵，并由此得到针织复合材料工程常数。表4.4-1和表4.4-2给出这种计算方法得到的工程常数与实验结果的比较结果。

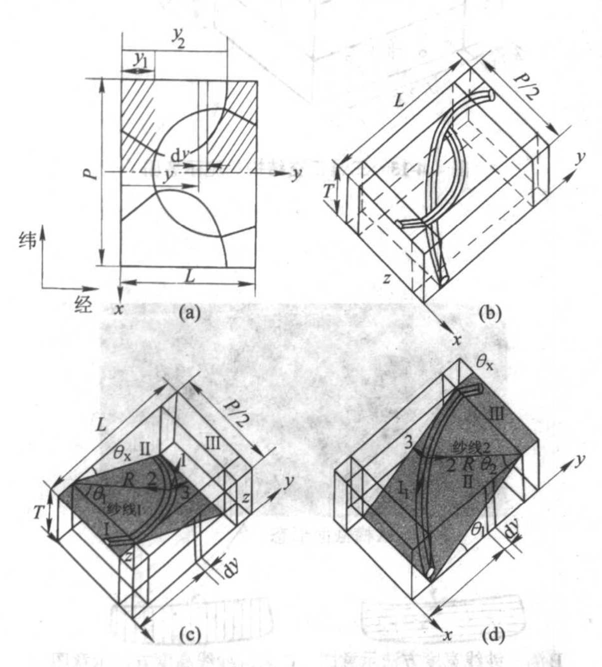


图4.4-12　平针针织复合材料单胞中纱线构型和坐标系统

表4.4-1　玻纤平针针织复合材料弹性常数预测值和测试值（$V_f=0.228$）

性能	E_{yy}/GPa	E_{xx}/GPa	G_{xy}/GPa	ν_{xy}	ν_{yx}
测试值	9.16	6.04	1.61	0.281	0.451
	(4，2.1)	(3，2.5)	(2)	(3，3.5)	(4，7.6)
预测值	9.58	7.21	3.15	0.231	0.37
差异百分比/%	4.6	19.0	96.0	18.0	35.0

注：括号中数字的意义为试件数量，变异系数。

表4.4-2　玻纤罗纹针织复合材料弹性常数预测值和测试值（$V_f=0.14$）

性能	E_{yy}/GPa	E_{xx}/GPa	G_{xy}/GPa	ν_{xy}	ν_{yx}
测试值	6.36	5.49	1.30	0.353	0.397
	(4，2.8)	(3，1.5)	(2)	(3，3.9)	(4，5.4)
预测值	7.04	6.10	2.62	0.218	0.252
差异百分比/%	11.0	11.0	102	38.0	37.0

注：括号中数字的意义为试件数量，变异系数。

1.3　三维纺织复合材料刚度

相比于层合板结构的复合材料，由于存在厚度方向上的纤维增强作用，使三维纺织复合材料体现出高的层间断裂韧性和冲击损伤容限的特点，而面内力学性能并不是三维纺织复合材料的优势。

1.3.1　三维机织复合材料

图4.4-13是三种典型的三维机织结构。三维机织复合材料由于制造效率高且适应于大面积板材的制造等优势，从1970年以来成为三维纺织复合材料关注较多的研究问题。其间出现过许多的力学性能分析方法，主要思想是把三维机织复合材料细观结构单胞离散成不同倾斜角的单向板组合而成的层合板，由单向板刚度矩阵和经典层合板理论计算单胞刚度矩阵。这里介绍部分典型的分析模型。

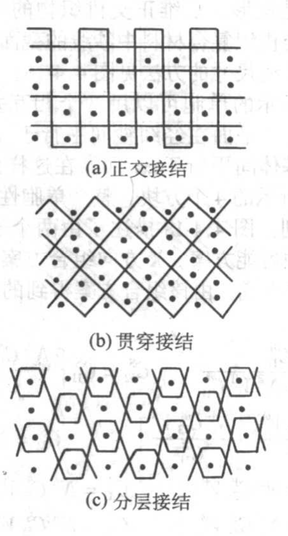


图4.4-13　三维机织物类型

（1）平均取向模型

平均取向模型由Tarnopol’skii等和Kregers等分别于1973年和1978年提出，最初用于计算纤维复合材料的宏观平均刚度。主要思想是：把复合材料分解成由许多微元组成的集合体，在每个微元中纤维排列和取向由增强结构决定，假设微元是横观各向同性的单向板，在等应力和等应变的假设条件下，对外载下各微元的力学响应取平均即可得到复合材料整体的有效性能。Cox和Dadkhah把这种方法应用于三维分层、贯穿的角联接结和正交接结的机织复合材料，在体积上把复合材料分解成填充纱、纬纱和两根经纱区域，这4个区域体积分数 c_i 的总和为1（$i=s$，f，w_1，w_2 分别对应于填充纱，纬纱和两根经纱），即：$\sum c_i=1$。由经过理想化后的几何结构可得到三维机织复合材料刚度矩阵的近似表达式：

$$[\bar{C}]=\sum_{i=s,w_1,w_2} w_i[T_i]^T[C_i][T_i] \qquad (4.4\text{-}68)$$

由于理想化后的几何结构迥异于真实结构，并且填充纱和纬纱不是直线线段，而是存在显著的面外卷曲起伏。为考虑纱线卷曲起伏对弹性性能的影响，引入面外排列角的对称正态分布函数：

$$F_\xi(\xi)=\int_{-\infty}^{\xi} f_\xi(\xi')\mathrm{d}\xi'$$

且密度函数是：

$$f_\xi(\xi)=\frac{1}{\sigma_\xi\sqrt{2\pi}}\mathrm{e}^{-\xi^2/2\sigma_\xi^2}$$

式中，σ_ξ 为分布宽度。

定义折扣系数：

$$\eta\approx1-\sigma_\xi^2\left[\frac{E_1}{G_{12}}-2\ (1+\nu_{12})\right]\ (\text{当}\ \sigma_\xi\leqslant10^0\ \text{时}) \qquad (4.4\text{-}69)$$

该系数用来计算考虑卷曲起伏效应后的经向弹性模量 E_1、填充纱和纬纱泊松比 ν_{12}。

用经纱卷曲起伏效应修正后的平均取向模型可以较准确地预测与厚度应变相关的面内弹性系数。

（2）等应力和等应变混合模型

等应力和等应变混合模型于1998年由Tan等提出，用

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

于预测三维机织复合材料的力学性能，并在实验中被三维碳纤和玻纤机织复合材料的力学性能所证实。下面以三维正交机织增强复合材料为例予以说明。

如图 4.4-14 所示，假定在 x，y，z 三个相互垂直方向上的纱线截面是矩形，三维正交机织物的单胞见图 4.4-15，实际的三维正交机织复合材料中纱线的截面以及确定理想模型中矩形截面纱线尺寸的方法见图 4.4-16。

图 4.4-15 所示的单胞可以用两个相互垂直的平面切割成 4 个方块：一个平面在经纬纱间平行于 xy 平面，另一个平面在经纱与基体间平行于 xz 面。在这样的切割方法下得到如图 4.4-17 所示的 4 个方块，整个单胞性能可由这些方块的性能组合得到。图 4.4-18 描述了由两个子块 A 和 B 组成一个方块的 3 种可能方案，X 方向组合方案由 N^{A} 个 A 子块和 N^{B} 个 B 子块组成，由该组合方案得到的材料的刚度矩阵各元素是：

$$C_{11}^{S}=\frac{C_{11}^{A}C_{11}^{B}}{N^{A}V^{A}C_{11}^{B}+N^{B}V^{B}C_{11}^{A}} \qquad C_{12}^{S}=C_{11}^{S}\left[\frac{N^{A}C_{12}^{A}V^{A}}{C_{11}^{A}}+\frac{N^{B}C_{12}^{B}V^{B}}{C_{11}^{B}}\right]$$

$$C_{13}^{S}=C_{11}^{S}\left[\frac{N^{A}C_{13}^{A}V^{A}}{C_{11}^{A}}+\frac{N^{B}C_{13}^{B}V^{B}}{C_{11}^{B}}\right] \qquad C_{22}^{S}=N^{A}C_{22}^{S}V^{A}+N^{B}C_{22}^{B}V^{B}$$

$$C_{23}^{S}=N^{A}C_{23}^{S}V_{A}+N^{B}C_{23}^{B}V^{B} \qquad C_{33}^{S}=N^{A}C_{33}^{S}V_{A}+N^{B}C_{33}^{B}V^{B}$$

$$C_{44}^{S}=N^{A}C_{44}^{S}V^{A}+N^{B}C_{44}^{B}V^{B} \qquad C_{55}^{S}=N^{A}C_{55}^{S}V^{A}+N^{B}C_{55}^{B}V^{B}$$

$$C_{66}^{S}=\frac{C_{66}^{A}C_{66}^{B}}{N^{A}V^{A}C_{66}^{B}+N^{B}V^{B}C_{66}^{A}} \tag{4.4-70}$$

式中，N^{A}、N^{B} 为 A、B 子块的数量；V^{A}、V^{B} 为 A、B 子块的体积；C_{ij}^{A}、C_{ij}^{B}、C_{ij}^{S} 为 A 子块、B 子块、组合块的刚度矩阵元素。

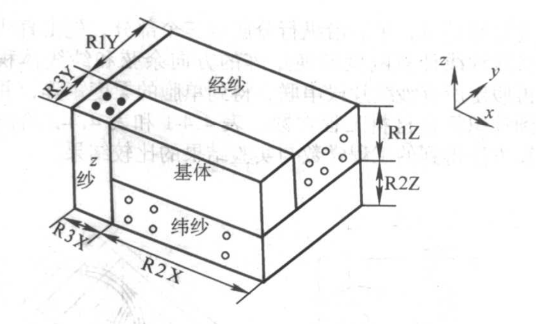


图 4.4-15　三维正交结构单胞示意图

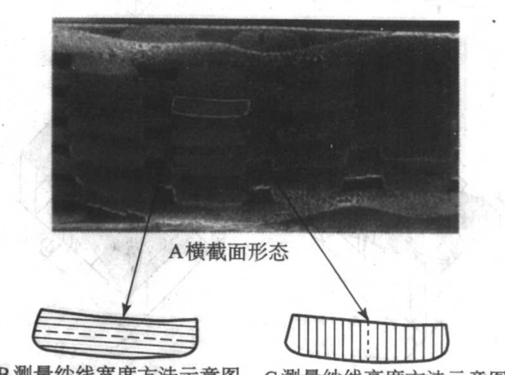


图 4.4-16　三维碳纤正交机织复合材料横截面照片

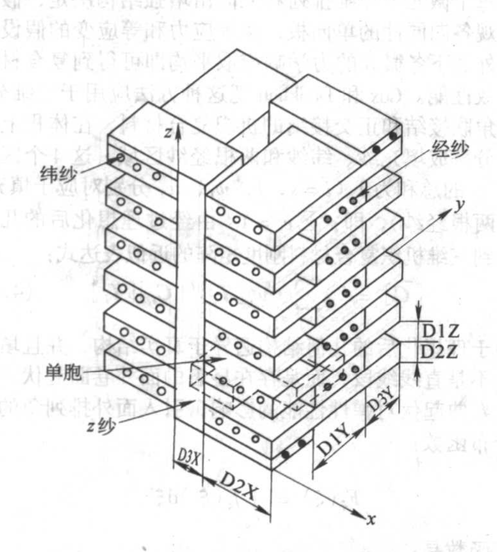


图 4.4-14　三维正交机织物的几何结构示意图

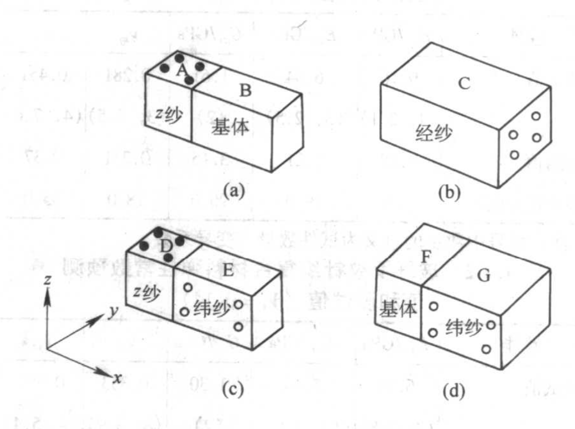


图 4.4-17　三维正交机织复合材料单胞 4 方块例图

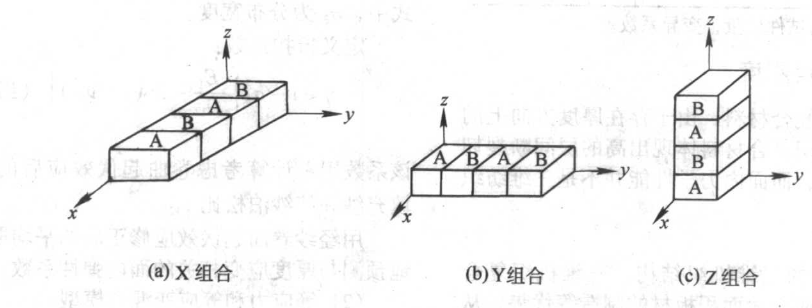


图 4.4-18　A 和 B 子块组合方案

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

对于 y 方向组合方案，有如下刚度矩阵：

$$C_{11}^S = N^A C_{11}^A V^A + N^B C_{11}^B V^B \qquad C_{12}^S = C_{12}^S\left(\frac{N^A C_{12}^A V^A}{C_{33}^A} + \frac{N^B C_{12}^B V^B}{C_{33}^B}\right)$$

$$C_{13}^S = N^A C_{13}^A V^A + N^B C_{11}^B V^B \qquad C_{22}^S = \frac{C_{22}^A C_{22}^B}{N^A V^A C_{22}^B + N^B V^B C_{22}^A}$$

$$C_{23}^S = C_{22}^S\left(\frac{N^A C_{23}^A V^A}{C_{22}^A} + \frac{N^B C_{23}^B V^B}{C_{22}^A}\right) \qquad C_{33}^S = N^A C_{33}^A V^A + N^B C_{33}^B V^B$$

$$C_{44}^S = \frac{C_{44}^A C_{44}^B}{N^A V^A C_{44}^B + N^B V^B C_{22}^A} \qquad C_{55}^S = N^A C_{55}^A V^A + N^B C_{55}^B V^B$$

$$C_{66}^S = \frac{C_{66}^A C_{66}^B}{N^A V^A C_{66}^B + N^B V^B C_{66}^A} \tag{4.4-71}$$

对于 z 方向组合方案，有如下刚度矩阵：

$$C_{11}^S = N^A C_{11}^A V^A + N^B C_{11}^B V^B \qquad C_{12}^S = N^A C_{12}^A V^A + N^B C_{12}^B V^B$$

$$C_{13}^S = C_{22}^S\left(\frac{N^A C_{13}^A V^A}{C_{22}^A} + \frac{N^B C_{13}^B V^B}{C_{22}^A}\right) \qquad C_{22}^S = N^A C_{22}^A V^A + N^B C_{22}^B V^B$$

$$C_{23}^S = C_{33}^S\left(\frac{N^A C_{23}^A V^A}{C_{33}^A} + \frac{N^B C_{23}^B V^B}{C_{33}^B}\right) \qquad C_{33}^S = \frac{C_{33}^A C_{33}^B}{N^A V^A C_{33}^B + N^B V^B C_{33}^A}$$

$$C_{44}^S = \frac{C_{44}^A C_{44}^B}{N^A V^A C_{44}^B + N^B V^B C_{44}^A} \qquad C_S^{55} = \frac{C_{55}^A C_{55}^B}{N^A V^A C_{55}^B + N^B V^B C_{55}^A}$$

$$C_{66}^S = N^A C_{66}^A V^A + B^V C_{66}^B V^B \tag{4.4-72}$$

这里要指出的是，在三种组合方案中，子块 A 和 B 的主方向与笛卡尔坐标系的 x，y，z 轴重合。在图 4.4-17 中，织物单胞分解成（a）～（d）四个方块，其中（a）～（c）可采用 x 方向组合的刚度矩阵和刚度系数；（a）与（b）组合、（c）与（d）组合后的方块，可采用 y 方向组合的刚度矩阵和刚度系数；单胞整体刚度矩阵可用 z 方向组合刚度矩阵得到。这样按图中 x，y，z 顺序作子块堆砌的模型称为 XYZ 模型。与此类似，也有 YXZ 模型、ZXY 模型和 ZYX 模型。

（3）等效响应比拟技术模型

易洪雷等在 2003 年提出基于等效响应比拟技术的三维机织复合材料弹性性能分析模型。假设：

1）纱线的截面形状为跑道型，且沿轴向纱线具有统一的截面形状，纤维排列均匀；

2）填充纱和纬纱的轴线视为直线；

3）经纱和接结纱的轴线由直线段和圆弧段连接而成。

根据织物设计理论可知，三维机织物的几何结构由可重复的最小单元（称为结构单元）组成，如图 4.4-19 虚框所示。

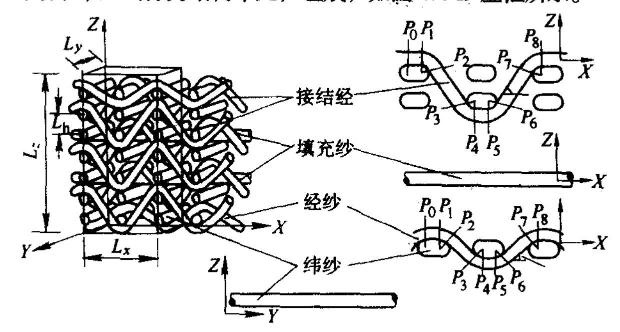


图 4.4-19　三维机织结构的结构单元及四种子元

结构单元的尺寸 $L_x \times L_y \times L_z$ 由织物设计加工参数决定，即：

$$L_x = 100 n_{fd}/P_f$$
$$L_y = 100 n_c/P_w \tag{4.4-73}$$
$$L_z = L_h(n_f - 1) + 2B_b + B_f$$

式中，P_f 为沿 X 方向纬纱的排列密度，根/10 cm；P_w 为沿 Y 方向经纱的排列密度，根/10 cm；L_h 为相邻两层纬纱的中心距，mm；B_b、B_f 为接结纱、纬纱的短轴直径，mm；n_f、n_{fd}、n_c 为重纬数、接结纱接结距离和接结纱沿纬向组织点数（单位为纱线根数）。

结构单元中含有四种子元，分别是接结纱、经纱、填充纱和纬纱，其中纬纱轴线位于 YZ 平面内，其余三种子元的轴线则位于 XZ 平面内。通过几何分析计算，可得到四种子元的长度为：

1）接结纱长度 L_b（mm）：

$$L_b = \begin{cases} 2\left[A_f - B_f + (\theta_b + \cot\theta_b)(B_f + B_b) + \dfrac{100(n_{ft} - 1)}{P_f \cdot \cos\theta_b}\right] & \text{对于角联接结} \\ 2\left[A_f - B_f + (B_f + B_b)(\theta_b + \dfrac{n_{ft} + \cos\theta_b - 1}{\sin\theta_b})\right] & \text{对于正交接结} \end{cases} \tag{4.4-74a}$$

式中，A_f 为纬纱的长轴直径，mm；n_{ft} 为接结纱接结深度（以纱线根数表示）；θ_b 为接结纱取向角（rad），可表达为：

$$\theta_b = \begin{cases} \arcsin\left(\dfrac{B_b + B_f}{100/P_f - A_f + B_f}\right) & \text{对于角联接结} \\ \arcsin\left(\dfrac{a_1 + \sqrt{a_1^2 - 4a_0 a_2}}{2a_0}\right) & \text{对于正交接结} \end{cases} \tag{4.4-74b}$$

式中，$a_0 = (100/P_f - A_f + B_f)^2 + (B_b + B_f)^2 \cdot (n_{ft} - 1)^2$；$a_1 = 2(B_b + B_f) \cdot (100/P_f - A_f + B_f)$；$a_2 = n_{ft} \cdot (2 - n_{ft}) \cdot (B_b + B_f)^2$。

2）经纱长度 L_w（mm）

$$L_w = n_{fd}(A_f - B_f)(1 - \cos\theta_w) + (B_f + B_w)\theta_w + 100\cos\theta_w/P_f \tag{4.4-75a}$$

式中，θ_w 为经纱取向角，rad，可表达为：

$$\theta_w = \arcsin\left(\frac{B_b + B_f}{100/P_f - A_f + B_f}\right) \tag{4.4-75b}$$

3）填充纱长度 L_s（mm）

$$L_s = 100 n_{fd}/P_f \tag{4.4-76}$$

4）纬纱长度 L_f（mm）

$$L_f = 100 n_c/P_w \tag{4.4-77}$$

根据纱线线密度的定义，纱线的横截面积 Ω（mm²）可由下式求出：

$$\Omega = \frac{N10^{-3}}{\kappa\rho} \tag{4.4-78}$$

式中，N 为纱线线密度，tex；κ 为纱线中纤维填充因子，%；ρ 为纤维密度，g/cm³。

根据结构单元的几何形状，各子元在结构单元中的体积分数由下式确定：

$$V_i = \frac{n_i L_i \Omega_i}{L_x L_y L_z} \quad (i = \text{b, w, s, f}) \tag{4.4-79}$$

式中，下标 b，w，s，f 分别代表接结纱、经纱、填充纱和纬纱；n_i 表示第 i 个子元的纱线根数。

复合材料在受到外力而产生线弹性小变形的情况下，其三维应力状态下的应力-应变关系可由广义胡克定律给出：

$$\{\boldsymbol{\sigma}\} = [\boldsymbol{C}]\{\boldsymbol{\varepsilon}\} \tag{4.4-80}$$

对于具有正交各向异性的复合材料，其刚度矩阵 $[\boldsymbol{C}]$ 可被简化为：

$$[C]=\begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & c_{22} & c_{23} & 0 & 0 & 0 \\ & & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & c_{44} & 0 & 0 \\ & & & & c_{55} & 0 \\ & & & & & c_{66} \end{bmatrix} \tag{4.4-81}$$

式中，$c_{11}=(1-\nu_{23}{}^2)E_{11}/\Delta$；$c_{22}=c_{33}=(1-\nu_{12}\nu_{21})E_{22}/\Delta$；$c_{12}=c_{13}=(1+\nu_{23})\nu_{21}E_{11}/\Delta$；$c_{23}=(\nu_{23}+\nu_{21}\nu_{12})E_{22}/\Delta$；$c_{44}=G_{23}$；$c_{55}=G_{13}$；$c_{66}=G_{12}$；$\Delta=1-2\nu_{12}\nu_{21}(1+\nu_{23})-\nu_{23}{}^2$；$E_{11}$，$E_{22}$分别为单向复合材料在 x 方向与 y 方向上的拉伸弹性模量；G_{12}，G_{13}，G_{23}分别为 $x-y$、$x-z$ 和 $y-z$ 面内的切变模量；ν_{12}，ν_{13}，ν_{23}分别为 $x-y$、$x-z$ 和 $y-z$ 方向上的泊松比。

由此可以用如下步骤计算三维机织复合材料中各子元的刚度矩阵：

1）填充纱刚度矩阵　填充纱局部坐标系与全局坐标系重合，故：

$$[\bar{C}]_s=[C] \tag{4.4-82}$$

2）纬纱刚度矩阵　纬纱的刚度矩阵，可由正交各向异性复合材料的正轴刚度矩阵经坐标转换而成：

$$[\bar{C}]_f=[T]_\sigma[C][T]_\sigma^T \tag{4.4-83}$$

式中，$[T]_\sigma$为应力转换矩阵。

3）经纱的平均柔度矩阵

$$\begin{aligned}[\bar{S}]_w &= \frac{1}{\Omega_w L_w}\iiint_v [\bar{S}(l)]_w \mathrm{d}v \\ &= \frac{1}{L_w}\sum_{m=0}^{7}\int_{p_m}^{p_{m+1}}[\overline{S_{(m)}^{(m+1)}}]_w \mathrm{d}l \\ &= \frac{1}{L_w}[2\overline{p_0p_1}[\overline{S_{(0)}^{(1)}}]_w+4\overline{p_1p_2}[\overline{S^{(\sigma)}}]_w+ \\ &\quad \overline{p_2p_3}([\overline{S_{(2)}^{(3)}}]_w+[\overline{S_{(6)}^{(7)}}]_w)]\end{aligned} \tag{4.4-84}$$

式中，$\overline{p_ip_{i+1}}$（$i=0,1,2$）为图 4.4-19 中所示纱段相应长度；$[\overline{S_{(i)}^{(i+1)}}]_w$（$i=0,2,6$）为第$\overline{p_ip_{i+1}}$纱段的柔度矩阵；$[\overline{S^{(\sigma)}}]_w$为四个弯曲纱段合并为一圆弧段后的平均柔度矩阵。

4）接结纱的平均柔度矩阵

$$[\bar{S}]_b=\frac{1}{L_b}[2\overline{p_0p_1}[\overline{S_{(0)}^{(1)}}]_b+4\overline{p_1p_2}[\overline{S^{(\sigma)}}]_b+ \overline{p_2p_3}([\overline{S_{(2)}^{(3)}}]_b+[\overline{S_{(6)}^{(7)}}]_b)] \tag{4.4-85}$$

按照结构单元中子元在三维机织结构中的形态和在受力过程中所起的作用，将其依次组装起来，如图 4.4-20 所示。子元是具有正交各向异性的复合材料，其线弹性性能可用三维弹簧来表示，同时由于考虑的是小变形，在不同外载荷作用下各子元间的相对位置不会发生变化。这样，三维机织复合材料所表现出的宏观应力-应变行为，即可采用这些三维弹簧的简单串并联关系来模拟，如图 4.4-21 所示。

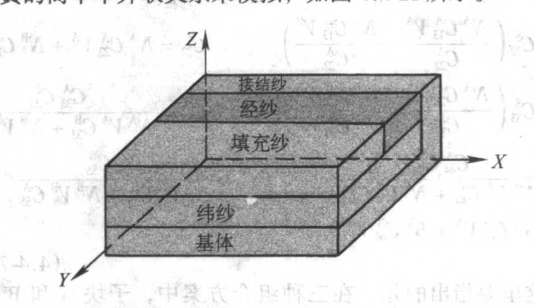
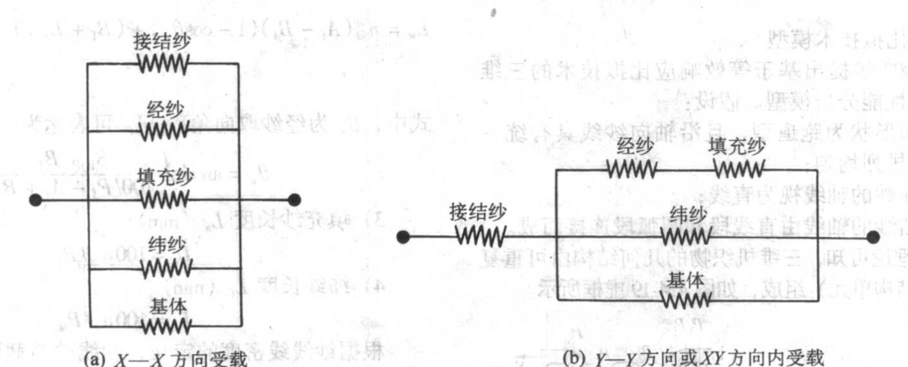


图 4.4-20　三维机织复合材料结构单元中子元的组装

1）$X-X$ 方向受载　图 4.4-21a 所示的是等应变模型。根据图中各子元的应力-应变关系，其总体刚度矩阵为：

$$[\bar{C}]_{z1}=\sum V_i[\bar{C}]_i\ (i=b,\ w,\ s,\ f,\ r) \tag{4.4-86}$$

式中，下标 r 表示树脂基体，其体积分数 $V_r=1-V_b-V_w-V_s-V_f$。



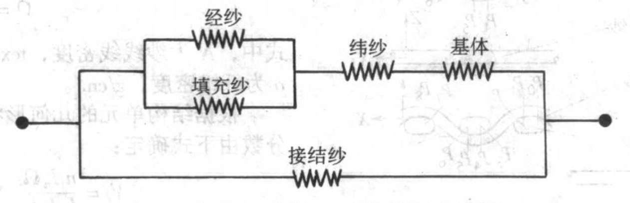


图 4.4-21　与三维机织复合材料宏观力学性能等效的应力应变关系

2）$Y-Y$ 方向或 XY 面内受载　图 4.4-21b 所示为串并联混合模型，该模型表示当三维机织复合材料受到沿纬纱方向的载荷时，经纱与填充纱处于等应力状态，两者的组合体与纬纱和基体处于等应变状态，上述所有子元的组合体与接结纱呈等应力状态。其总体柔度矩阵为：

$$[\bar{S}]_{z2}=V_b\cdot[\bar{S}]_b+(V_w+V_s+V_f+V_r)\cdot[\bar{C}]_{M1}^{-1} \tag{4.4-87}$$

式中 $[\overline{C}]_{M1}=\dfrac{(V_w+V_s)\cdot[\overline{S}]_{M2}^{-1}+V_f\cdot[\overline{C}]_f+V_r\cdot[\overline{C}]_r}{V_w+V_s+V_f+V_r}$;

$[\overline{S}]_{M2}=\dfrac{V_w\cdot[\overline{S}]_w+V_s[\overline{S}]_s}{V_w+V_s}$

对总体柔度矩阵 $[\overline{S}]$ 求逆，可得到其总体刚度矩阵：

$$[\overline{C}]_{z2}=[\overline{S}]_{z2}^{-1} \quad (4.4\text{-}88)$$

3) $Z-Z$ 方向、XZ 面内或 YZ 面内受载 图 4.4-21c 所示为串并联混合模型，其复合材料总体刚度矩阵为：

$$[\overline{C}]_{z3}=V_b\cdot[\overline{C}]_b+(V_w+V_s+V_f+V_r)\cdot[\overline{S}]_{M1}^{-1} \quad (4.4\text{-}89)$$

式中，$[\overline{S}]_{M1}=\dfrac{(V_w+V_s)\cdot[\overline{C}]_{M2}^{-1}+V_f\cdot[\overline{S}]_f+V_r\cdot[\overline{S}]_r}{V_w+V_s+V_f+V_r}$; $[\overline{C}]_{M2}=\dfrac{V_w\cdot[\overline{C}]_w+V_s\cdot[\overline{C}]_s}{V_w+V_s}$。

根据以上所建立的模型，可以计算三维机织复合材料的工程常数。由复合材料总体刚度矩阵中刚度系数的物理意义，定义：

$\overline{c}_{z11}=\overline{C}_{z1}$ (1, 1)，$\overline{c}_{z22}=\overline{C}_{z2}$ (2, 2)，$\overline{c}_{z33}=\overline{C}_{z3}$ (3, 3)，$\overline{c}_{z12}=\overline{C}_{z1}$ (1, 2)，$\overline{c}_{z13}=\overline{C}_{z1}$ (1, 3)，$\overline{c}_{z23}=\overline{C}_{z2}$ (2, 3)，$\overline{c}_{z44}=\overline{C}_{z3}$ (4, 4)，$\overline{c}_{z55}=\overline{C}_{z3}$ (5, 5)，$\overline{c}_{z66}=\overline{C}_{z2}$ (6, 6)

故，三维机织复合材料的总体刚度矩阵可表达为：

$$[\overline{C}]_z=\begin{bmatrix}\overline{c}_{z11} & \overline{c}_{z12} & \overline{c}_{z13} & 0 & 0 & 0\\ & \overline{c}_{z22} & \overline{c}_{z23} & 0 & 0 & 0\\ & & \overline{c}_{z33} & 0 & 0 & 0\\ & & & \overline{c}_{z44} & 0 & 0\\ & & & & \overline{c}_{z55} & 0\\ & & & & & \overline{c}_{z66}\end{bmatrix} \quad (4.4\text{-}90)$$

对三维机织复合材料的总体刚度矩阵求逆，可获得其总体柔度矩阵：

$$[\overline{S}]_z=[\overline{C}]_z^{-1} \quad (4.4\text{-}91)$$

根据复合材料柔度矩阵与工程弹性常数的关系，有：

$E_x=1/\overline{s}_{z11}$，$E_y=1/\overline{s}_{z22}$，$E_z=1/\overline{s}_{z33}$，$G_{xy}=1/\overline{s}_{z66}$，$G_{yz}=1/\overline{s}_{z44}$，$G_{xz}=1/\overline{s}_{z55}$，$\nu_{xy}=-\overline{s}_{z12}/\overline{s}_{z11}$，$\nu_{yz}=-\overline{s}_{z23}/\overline{s}_{z22}$，$\nu_{xz}=-\overline{s}_{z13}/\overline{s}_{z11}$

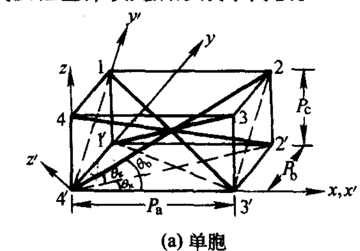
式中，$\overline{s}_{zij}$ (i, $j=1$, 2, …, 6) 为三维机织复合材料总体柔度矩阵中相应行列之元素。

除上述典型模型之外，还有其他的代表性工作。如：燕瑛等通过采用双凸透镜的几何形状来描述被压扁的纤维束横截面，引入细观结构和几何参数，建立基于织物细观结构预测三维机织复合材料的纤维体积分数和弹性常数的方法。通过参数分析预测结构和几何参数对三维复合材料弹性性能的影响，并开发一个具有友好界面的三维机织复合材料弹性性能的分析软件，为复合材料结构设计者选定适合的织物增强结构提供了有效的计算工具。杨连贺等引入“纱态”概念来“量化”三维织物的结构，解决了任意结构三维机织预制件的结构表征问题，提出了交叉等效曲面板模型，借助三次多项式插值原理，建立了反映三维机织复合材料本构关系的计算机模拟模型。

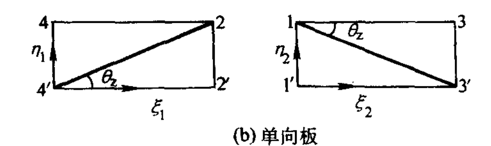
1.3.2 三维编织复合材料

三维编织复合材料是三维纺织复合材料的主要种类，在复杂结构件和对力学性能各向同性程度要求较高的场合有较广泛的应用。三维编织复合材料也是三维纺织复合材料中研究较多的种类，在国内，对细观结构模型和力学性能方面均有较多的研究工作，如庞宝君、杜善义等，陈利、李嘉禄等。卢子兴等对当前三维编织复合材料力学性能研究的综述表明，在一定的细观结构简化假设条件下，可以对三维编织复合材料刚度性能作适当的预测。目前的各种工作都是以 Yang 等的“纤维倾斜模型”和其后的各种改进为基础而扩展的，如考虑了三维编织复合材料在角、边和内部细观结构差异，形成各种形状和纤维体含量单胞等，所以此处只介绍最基本的结构模型。

以四步法三维编织复合材料为例，Yang 等在 1986 年提出用“纤维倾斜模型”预测三维编织复合材料的刚度性能，后来扩展到强度预测。如图 4.4-22 所示，三维编织复合材料可分解成 4 根体对角线组成的长方体单胞，所有平行于体对角线的纱线段在基体填充后形成单向板。



(a) 单胞



(b) 单向板

图 4.4-22 四步法编织复合材料单胞

假设每个单向板厚度和纤维体积分数相同，并忽略单向板间交叉。对于图 4.4-22a 所示的结构，定义单向板 4′-2′-2-4 和 1′-3′-3-1 的坐标系分别是 ξ_1-ζ_1-η_1 和 ξ_2-ζ_2-η_2，见图 4.4-22b。单向板 1 (4′-2′-2-4) 中，纱线 4′-2 的高度方程是：

$$H_1(\xi_1)=\frac{P_c\xi_1}{\sqrt{P_a^2+P_b^2}} \quad (0\leqslant\xi_1\leqslant L) \quad (4.4\text{-}92)$$

式中，P_a、P_b 和 P_c 分别为长方体单胞在 x，y 和 z 方向上的尺寸。其他单向板中分析类似。

由图 4.4-22 中的几何关系和经典层合板理论，4 块单向板中单向纱线的倾斜角是 (θ_x，θ_z)，单向板刚度常数是：

$$\overline{Q}_{ij}(\theta_x,\theta_z)=\begin{bmatrix}\overline{Q}_{11} & \overline{Q}_{12} & \overline{Q}_{16}\\ \overline{Q}_{12} & \overline{Q}_{22} & \overline{Q}_{26}\\ \overline{Q}_{16} & \overline{Q}_{26} & \overline{Q}_{66}\end{bmatrix} \quad (4.4\text{-}93)$$

按照层合板理论，可以计算 A，B，D 矩阵，例如：

$$A_{ij}(x)=\int_{H_1(\xi_1)}^{H_1(\xi_1)+h'}\overline{Q}_{ij}^{(1)}(\theta_x,\theta_z)dz+\int_{H_2(\xi_2)-h'}^{H_2(\xi_2)}\overline{Q}_{ij}^{(2)}(\theta_x,\theta_z)dz+\int_{H_3(\xi_1)}^{H_3(\xi_1)+h'}\overline{Q}_{ij}^{(3)}(\theta_x,\theta_z)dz+\int_{H_4(\xi_2)}^{H_4(\xi_2)+h'}\overline{Q}_{ij}^{(4)}(\theta_x,\theta_z)dz \quad (4.4\text{-}94)$$

式中括号内数字表示单向板编号。对刚度矩阵 A_{ij} (x)，B_{ij} (x) 和 D_{ij} (x) 求逆，可分别得到柔度矩阵 a_{ij} (x)，b_{ij} (x) 和 d_{ij} (x)。在面内均匀施加合力 P_a 时，单胞面内平均柔度矩阵是：

$$[\overline{a}_{ij}\quad \overline{b}_{ij}\quad \overline{d}_{ij}]=\frac{1}{P_a}\int_0^{P_a}[a_{ij}(x)\quad b_{ij}(x)\quad d_{ij}(x)]dx \quad (4.4\text{-}95)$$

对 $[\overline{a}_{ij}\quad \overline{b}_{ij}\quad \overline{d}_{ij}]$ 求逆后可得到平均刚度矩阵。三维编织复合材料的有效工程常数可表达成刚度常数 $\overline{A}_{ij}$ 和单胞厚度的函数。

对于二步法三维编织复合材料，Byun 等根据编织纱线的平均取向角和体积平均方法计算刚度矩阵。对于图 4.4-23 的二步法编织复合材料，纱线沿长度方向的取向角用整体平均值表示，整个复合材料由大单胞构成。

整个大单胞占有复合材料整个横截面和一个节距长度，

在此大单胞内计算纱线的平均取向角。对于 $m\times n$ 的二步法编织物，一根编织纱经过 $m+(n+1)/2$ 个节距长度才能完成一个完整循环而到达起始位置，如图 4.4-24 所示编织物的循环长度是 10 个循环。图中还给出二步法编织纱线的位置和取向，数字表示编织纱载纱器的位置。

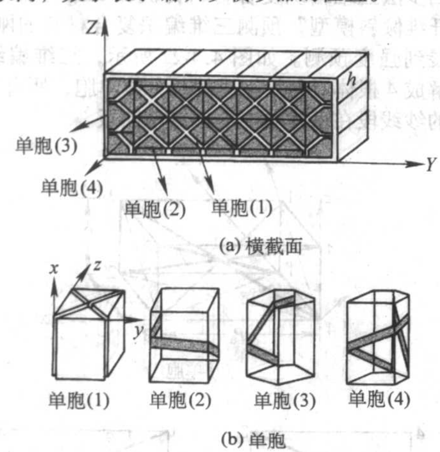


图 4.4-23　二步法编织复合材料纱线排列

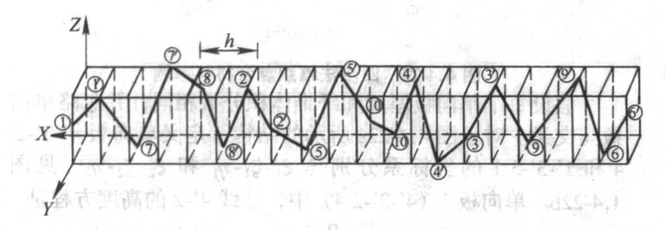


图 4.4-24　编织纱在 10 个节距内的轨迹图

对于图 4.4-25 二步法编织循环，由载纱器运动形成从位置 1 到 7′生成的纱线片段投影到图 4.4-24 的 $y-z$ 和 $z-x$ 平面上，投影图如图 4.4-26 所示。所有纱线段可用在 $x-y-z$坐标系中的方向角惟一地表示，编织纱在 $y-z$ 面投影总长度 L_t 可用倾斜于 x，y，z 轴但平行于$x-y$ 和$x-z$ 面的纱线段相加得到。计算得到编织纱和编织轴向的平均取向角是：

$$\overline{\theta}_b=\arctan\left[\frac{2L_t}{(2m+n+1)\ h}\right]\tag{4.4-96}$$

式中，L_t 为编织纱在 $y-z$ 面投影总长度；h 为节距长度。

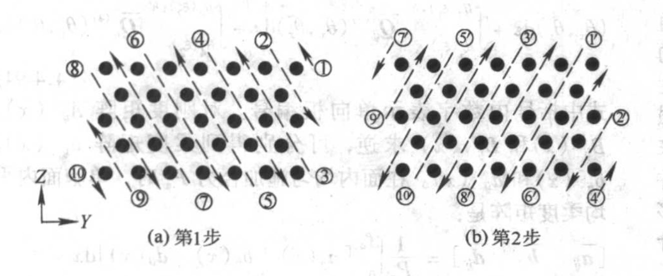


图 4.4-25　二步法编织过程

●轴纱；○编织纱

采用平均编织角，编织纱总长度可以近似地表示为：

$$L_b=L_t/\sin\overline{\theta}_b\tag{4.4-97}$$

与 $x-y$ 和$z-x$ 面平行的倾斜编织纱长度可用类似方法得到。用纱线横截面积乘以纱线空间长度可得这 3 个方向纱线的体积。

在刚度模型中，纱线当作单向复合材料，在三维空间中

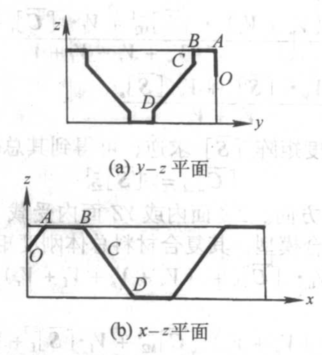


图 4.4-26　纱线段 1－1′－7－7′在 $y-z$ 平面和在 $x-z$ 平面投影

以图 4.4-1 的方式平行排列并有式（4.4-96）的方向角$\overline{\theta}_b$。对复合材料柔度矩阵求逆并在整个体上取平均得到复合材料刚度矩阵，计算时必须包括编织纱和轴纱的 4 个不同取向角，即：轴纱（$\theta_x=0$，$\theta_z=0$），平行于 $x-y$ 平面的编织纱 AB（$\theta_x=\overline{\theta}_b$，$\theta_z=0$），平行于 $z-x$ 平面的编织纱 BC（$\theta_x=0$，$\theta_z=\overline{\theta}_b$）和大单胞内部倾斜编织纱 CD（$\theta_x$，$\theta_y$）。复合材料有效刚度是：

$$C_{ij}^{c}=\sum_{n=1}^{4}(C_{ij})_n\frac{V_n}{V_t}\tag{4.4-98}$$

式中，$(C_{ij})_n$ 为第 n 个单向复合材料的刚度矩阵；V_n/V_t 为第 n 个单向板占有整个单胞的体积分数。

把 C_{ij}^{c} 求逆得到柔度矩阵 S_{ij}^{c}，并可以得到工程弹性常数。

2　层合板结构纺织复合材料的强度

复合材料强度受纤维力学性能的统计属性、纤维集合体聚集态结构的差异性、内部缺陷和局部破坏造成的应力集中、局部损伤的易发性等因素的影响，预测强度远比刚度复杂。由于尚没有很好地建立材料强度的失效准则，要预测纺织复合材料的强度，就目前而言，仍存在极大的困难。这里以层合板结构纺织复合材料为例，结合 Huang 的工作，说明预测该种结构纺织复合材料强度的方法。

方法流程如图 4.4-27 所示。首先用载荷增量方法和经典层合板理论计算各单层板中组分纤维、基体应力和当前载荷状态下的柔度矩阵，然后分解单层板为体积代表单元（Representative Volume Element，RVE），根据预型件的空间构型把 RVE 分解成一系列取向角已知的单向板，用桥连模型计算单向板中各组分材料内应力并校核是否产生破坏，进而扩展到整个层合板。

本节首先介绍强度预测的一般原理，然后计算二维针织和二维机织、编织复合材料的强度。

2.1　一般原理

2.1.1　单向复合材料桥连模型

考察单向复合材料的体积代表单元。假设纤维是横观各向同性材料，在断裂之前服从线弹性规律，基体是各向同性弹塑性材料，纤维和基体的应力增量可通过桥连矩阵［A_{ij}］关联，且有：

$$\{d\sigma_i^{m}\}=[A_{ij}]\{d\sigma_j^{f}\}\tag{4.4-99}$$

式中，$\{d\sigma_i\}=\{d\sigma_{11}\ \ d\sigma_{22}\ \ d\sigma_{33}\ \ d\sigma_{23}\ \ d\sigma_{13}\ \ d\sigma_{12}\}^{T}$，上标 f 和 m 分别代表纤维和基体。

桥连矩阵［A_{ij}］表示在复合材料中，载荷从某一相（纤维或基体）到另一相（基体或纤维）的转移能力。把式（4.4-99）代入体积平均应力应变关系 $d\sigma=V_f d\sigma_f+V_m d\sigma_m$，得：

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

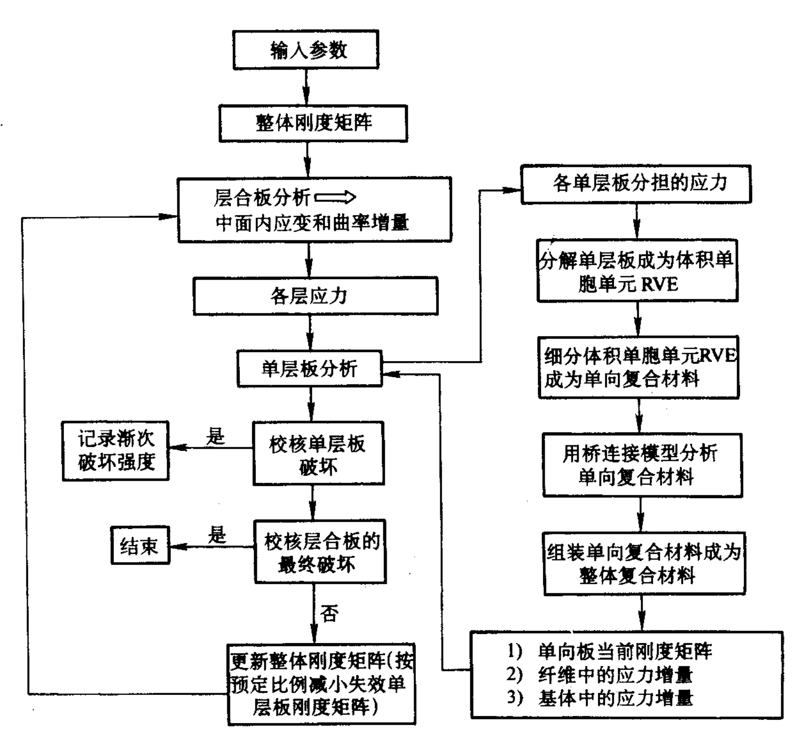


图 4.4-27　层合板结构纺织复合材料强度分析流程

$$\{d\sigma_i\} = V_f\{d\sigma_i^f\} + V_m\{d\sigma_i^m\} \quad (4.4\text{-}100)$$

同时根据下式：

$$\{d\varepsilon_i\} = V_f\{d\varepsilon_i^f\} + V_m\{d\varepsilon_i^m\} \quad (4.4\text{-}101a)$$

$$\{d\varepsilon_i^f\} = [S_{ij}^f]\{d\sigma_j^f\} \quad (4.4\text{-}101b)$$

$$\{d\varepsilon_i^m\} = [S_{ij}^m]\{d\sigma_j^m\} \quad (4.4\text{-}101c)$$

$$\{d\varepsilon_i\} = [S_{ij}]\{d\sigma_j\} \quad (4.4\text{-}101d)$$

式中，$\{d\varepsilon_i\} = \{d\varepsilon_{11}\ \ d\varepsilon_{22}\ \ d\varepsilon_{33}\ \ d\varepsilon_{23}\ \ d\varepsilon_{13}\ \ d\varepsilon_{12}\}$；$V_f$、$V_m$ 为纤维、基体体积分数。

复合材料总体柔度矩阵和纤维、基体应力分别是：

$$[S_{ij}] = (V_f[S_{ij}^f] + V_m[S_{ij}^m][A_{ij}])(V_f[I] + V_m[A_{ij}])^{-1} \quad (4.4\text{-}102)$$

$$\{d\sigma_i^f\} = (V_f[I] + V_m[A_{ij}])^{-1}\{d\sigma_j\} = [B_{ij}]\{d\sigma_j\} \quad (4.4\text{-}103a)$$

$$\{d\sigma_i^m\} = [A_{ij}](V_f[I] + V_m[A_{ij}]^{-1})\{d\sigma_j\} = [A_{ij}][B_{ij}]\{d\sigma_j\} \quad (4.4\text{-}103b)$$

式中，$[I]$ 为单位矩阵。

由于单向板是横观各向同性材料，$[S_{ij}]$ 或 $[A_{ij}]$ 中只有 5 个独立参数，且 $[S_{ij}]$ 或 $[A_{ij}]$ 是对称矩阵，有：$S_{ij} = S_{ji}$ $(i, j = 1, 2, \cdots, 6)$，即：

$$[A_{ij}] = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} & a_{15} & a_{16} \\ & a_{22} & a_{23} & a_{24} & a_{25} & a_{26} \\ & & a_{33} & a_{34} & a_{35} & a_{36} \\ & & & a_{44} & a_{45} & a_{46} \\ & & & & a_{55} & a_{66} \\ 0 & & & & & a_{66} \end{bmatrix} \quad (4.4\text{-}104)$$

其中

$$a_{11} = E_m/E_{11}^f \quad (4.4\text{-}105a)$$

$$a_{22} = a_{33} = a_{44} = 0.5(1 + E_m/E_{22}^f) \quad (4.4\text{-}105b)$$

$$a_{55} = a_{66} = 0.5(1 + G_m/G_{12}^f) \quad (4.4\text{-}105c)$$

式中，E_m、G_m 为基体的有效刚度，且：

$$E_m = \begin{cases} E^m \\ E_T^m \end{cases}（当\ \sigma_e^m \leqslant \sigma_Y^m\ 或\ \sigma_e^m > \sigma_Y^m\ 时均成立） \quad (4.4\text{-}106a)$$

$$G_m = 0.5E^m/(1+\nu^m)（当\ \sigma_e^m \leqslant \sigma_Y^m） \quad (4.4\text{-}106b)$$

或

$$G_m = E_T^m/3（当\ \sigma_e^m > \sigma_Y^m） \quad (4.4\text{-}106c)$$

式中，σ_Y^m 为基体屈服强度；σ_e^m 为 Von Mises 等效应力；E^m、ν^m、E_T^m 为基体的弹性模量、泊松比、硬化模量（单轴拉伸曲线塑性段斜率）。

在平面应力状态下有：

$$\sigma_e^m = \sqrt{(\sigma_{11}^m)^2 + (\sigma_{22}^m)^2 - (\sigma_{11}^m)(\sigma_{22}^m) + 3(\sigma_{12}^m)^2} \quad (4.4\text{-}107)$$

2.1.2　弹性特征

当纤维和基体都处于线弹性条件下，桥连矩阵中除 a_{12} 和 a_{13} 外都是 0，且：

$$a_{12} = a_{13} = (S_{12}^f - S_{12}^m)(a_{11} - a_{12})(S_{11}^f - S_{11}^m) \quad (4.4\text{-}108)$$

由此得到复合材料的 5 个工程常数：

$$E_{11} = V_f E_{11}^f + V_m E^m \quad (4.4\text{-}109a)$$

$$\nu_{12} = V_f \nu_{12}^f + V_m \nu^m \quad (4.4\text{-}109b)$$

$$E_{22} = \frac{(V_f + V_m a_{11})(V_f + V_m a_{22})}{(V_f + V_m a_{11})(V_f S_{22}^f + a_{22} V_m S_{22}^m) + V_f V_m (S_{21}^m - S_{21}^f) a_{12}} \quad (4.4\text{-}109c)$$

$$G_{12} = G^m \frac{(G_{12}^f + G^m) + V_f(G_{12}^f - G^m)}{(G_{12}^f + G^m) - V_f(G_{12}^f - G^m)} \quad (4.4\text{-}109d)$$

$$G_{23} = \frac{0.5(V_f + V_m a_{22})}{V_f(S_{22}^f - S_{23}^f) + V_m a_{22}(S_{22}^m - S_{23}^m)} \quad (4.4\text{-}109e)$$

2.1.3　塑性特征

此时，只需计算基体在当前载荷状态下的柔度矩阵 $[S_{ij}^m]$。采用 Prandtl-Reuss 塑性流动理论，得：

$$[S_{ij}^m] = [S_{ij}^m]^e（当\ \tau_0^m \leqslant \frac{\sqrt{2}}{3}\sigma_Y^m） \quad (4.4\text{-}110a)$$

或

$$[S]_{ij}^m = [S_{ij}^m]^e + [S_{ij}^m]^p（当\ \tau_0^m > \frac{\sqrt{2}}{3}\sigma_Y^m） \quad (4.4\text{-}110b)$$

$$\tau_0 = \left[\frac{1}{3}\sigma'_{ij}\sigma'_{ij}\right]^{1/2} \tag{4.4-111}$$

$$\sigma'_{ij} = \sigma_{ij} - \frac{1}{3}\sigma_{kk}\delta_{ij} \tag{4.4-112}$$

在式（4.4-110）中，$[S^m_{ij}]^e$ 为柔度矩阵的线弹性部分；$[S^m_{ij}]^p$ 为柔度矩阵的塑性部分，且有：

$$[S^m_{ij}]^p = \frac{1}{2M^m_T\ (\tau_0)^2}$$

$$\begin{bmatrix} \sigma'_{11}\sigma'_{11} & \sigma'_{22}\sigma'_{11} & \sigma'_{33}\sigma'_{11} & 2\sigma'_{23}\sigma'_{11} & 2\sigma'_{13}\sigma'_{11} & 2\sigma'_{12}\sigma'_{11} \\ & \sigma'_{22}\sigma'_{22} & \sigma'_{33}\sigma'_{22} & 2\sigma'_{23}\sigma'_{22} & 2\sigma'_{13}\sigma'_{22} & 2\sigma'_{12}\sigma'_{22} \\ & & \sigma'_{33}\sigma'_{33} & 2\sigma'_{23}\sigma'_{33} & 2\sigma'_{13}\sigma'_{33} & 2\sigma'_{12}\sigma'_{33} \\ & & & 4\sigma'_{23}\sigma'_{23} & 4\sigma'_{13}\sigma'_{23} & 4\sigma'_{12}\sigma'_{23} \\ & & & & 4\sigma'_{13}\sigma'_{13} & 4\sigma'_{12}\sigma'_{13} \\ \text{对称矩阵} & & & & & 4\sigma'_{12}\sigma'_{12} \end{bmatrix}_{\sigma_{ij}=\sigma^m_{ij}} \tag{4.4-113}$$

$$M^m_T = \frac{E^m E^m_T}{E^m - E^m_T} \tag{4.4-114}$$

2.1.4 强度预测

采用最大应变准则，当各组分材料的应力大于材料强度时，材料失效。即：

$$\sigma^c_u = \begin{cases} \sigma^1_c\ (\sigma^f_u) & (\sigma^1)^f \geqslant \sigma^f_u \\ \sigma^1_c\ (\sigma^m_u) & (\sigma^1)^m \geqslant \sigma^m_u \end{cases} \tag{4.4-115}$$

式中，σ^c_u，σ^f_u 和 σ^m_u 分别是复合材料、纤维和基体的拉伸强度；$(\sigma^1)^f$和 $(\sigma^1)^m$ 分别是纤维和基体的最大正应力（一阶主应力）；σ^1_c（σ^f_u）表明复合材料强度由纤维最大主应力达到 σ^f_u 时决定；类似地，σ^1_c（σ^m_u）表明复合材料强度由基体最大主应力达到 σ^m_u 时决定。式（4.4-115）说明复合材料 σ^c_u、$(\sigma^1)^f$ 和 $(\sigma^1)^m$ 取决于加载方向，在不同方向载荷下有不同强度值。

2.1.5 在单轴加载下的强度公式

（1）在纵向拉伸载荷 σ_{11} 作用下的最终强度

$$\sigma^u_{11} = \min\left\{\frac{\sigma^f_u - (\alpha^f_{e1} - \alpha^f_{p1})\sigma^0_{11}}{\alpha^f_{p1}}, \frac{\sigma^m_u - (\alpha^m_{e1} - \alpha^m_{p1})\sigma^0_{11}}{\alpha^m_{p1}}\right\} \tag{4.4-116a}$$

式中，
$$\sigma^0_{11} = \min\left\{\frac{\sigma^m_Y}{\alpha^m_{e1}}, \frac{\sigma^f_u}{\alpha^f_{e1}}\right\} \tag{4.4-116b}$$

$$\alpha^f_{e1} = \frac{E^f_{11}}{V_f E^f_{11} + 0.5\ (1 - V_f)\ (E_m + E^f_{11})} \tag{4.4-116c}$$

$$\alpha^m_{e1} = \frac{0.5\ (E^f_{11} + E^m)}{V_f E^f_{11} + 0.5\ (1 - V_f)\ (E^m + E^f_{11})} \tag{4.4-116d}$$

$$\alpha^f_{p1} = \frac{E^f_{11}}{V_f E^f_{11} + 0.5\ (1 - V_f)\ (E^m_T + E^f_{11})} \tag{4.4-116e}$$

$$\alpha^m_{p1} = \frac{0.5\ (E^f_{11} + E^m_T)}{V_f E^f_{11} + 0.5\ (1 - V_f)\ (E^m_T + E^f_{11})} \tag{4.4-116f}$$

（2）在横向拉伸载荷 σ_{22} 作用下的最终强度

$$\sigma^u_{22} = \min\left\{\frac{\sigma^f_u - (\alpha^f_{e2} - \alpha^f_{e2})\sigma^0_{22}}{\alpha^f_{p2}}, \frac{\sigma^m_u - (\alpha^m_{e2} - \alpha^m_{p2})\sigma^0_{22}}{\alpha^m_{p2}}\right\} \tag{4.4-117a}$$

式中，
$$\sigma^0_{22} = \min\left\{\frac{\sigma^m_Y}{\alpha^m_{e2}}, \frac{\sigma^f_u}{\alpha^f_{e2}}\right\} \tag{4.4-117b}$$

$$\alpha^f_{e2} = \frac{E^f_{22}}{V_f E^f_{22} + 0.5\ (1 - V_f)\ (E^m + E^f_{22})} \tag{4.4-117c}$$

$$\alpha^m_{e2} = \frac{0.5\ (E^f_{22} + E^m)}{V_f E^f_{22} + 0.5\ (1 - V_f)\ (E^m + E^f_{22})} \tag{4.4-117d}$$

$$\alpha^f_{p2} = \frac{E^f_{22}}{V_f E^f_{22} + 0.5\ (1 - V_f)\ (E^m_T + E^f_{22})} \tag{4.4-117e}$$

$$\alpha^m_{p2} = \frac{0.5\ (E^f_{22} + E^m_T)}{V_f E^f_{22} + 0.5\ (1 - V_f)\ (E^m_T + E^f_{22})} \tag{4.4-117f}$$

（3）在面内剪切载荷 σ_{12} 下复合材料的最终强度

$$\sigma^u_{12} = \min\left\{\frac{\sigma^f_u - (\alpha^f_{e3} - \alpha^f_{p3})\sigma^0_{12}}{\alpha^f_{p3}}, \frac{\sigma^m_u - (\alpha^m_{e3} - \alpha^m_{p3})\sigma^0_{12}}{\alpha^m_{p3}}\right\} \tag{4.4-118a}$$

式中，
$$\sigma^0_{12} = \min\left\{\frac{\sigma^m_Y}{\sqrt{3}\alpha^m_{e3}}, \frac{\sigma^f_u}{\alpha^f_{e3}}\right\} \tag{4.4-118b}$$

$$\alpha^f_{e3} = \frac{G^f_{12}}{V_f E^f_{12} + 0.5\ (1 - V_f)\ (G^m + G^f_{12})} \tag{4.4-118c}$$

$$\alpha^m_{e3} = \frac{0.5\ (G^f_{12} + G^m)}{V_f E^f_{12} + 0.5\ (1 - V_f)\ (G^m + G^f_{12})} \tag{4.4-118d}$$

$$\alpha^f_{p3} = \frac{3G^f_{12}}{V_f E^f_{12} + 0.5\ (1 - V_f)\ (E^m_T + G^f_{12})} \tag{4.4-118e}$$

$$\alpha^m_{p3} = \frac{0.5\ (3G^f_{12} + E^m_T)}{3V_f E^f_{12} + 0.5\ (1 - V_f)\ (E^m_T + 3G^f_{12})} \tag{4.4-118f}$$

2.1.6 层合板分析

假设由织物单层形成的复合材料层合板的全局坐标系用 X，Y，Z 表示，其中 X，Y 是单层板面内坐标，Z 垂直于单层板平面。对于每个单层板，定义单层板局部坐标系（x，y，z），其中第 k 层的 x 轴相对于全局坐标系的 X 轴夹角为 θ_k，第 k 单层的平均应力增量是：

$$\{d\sigma\}^G_k = [C]^G_k\ \{d\varepsilon\}^G_k = (C^G_{ij})_k\ \{d\sigma\}^G_k$$
$$= ([T]_c)_k([S]^P_k)^{-1}([T]^T_c)_k\ \{d\varepsilon\}^G_k \tag{4.4-119a}$$

$$\{d\varepsilon\}^G_k = \{d\varepsilon^0_{XX} + \frac{Z_k + Z_{k-1}}{2}dk^0_{XX} \quad d\varepsilon^0_{YY} + \frac{Z_k + Z_{k-1}}{2}dk^0_{YY}$$
$$2d\varepsilon^0_{XY} + (Z_k + Z_{k-1})\ dk^0_{XY}\}^T \tag{4.4-119b}$$

式中，上标“G”表示全局坐标系；$d\varepsilon^0_{XX}$ 等和 dk^0_{XX} 等是层合板中面内应变和曲率增量，Z_k 和 Z_{k-1} 是单层板上下表面的 Z 轴坐标；$[S]^P_k$ 是单层板局部坐标系中单层板当前的柔度矩阵。

全局坐标系下的应力可用下式转换为单层板局部坐标系下的应力：

$$\{d\sigma\}^P_k = ([T]^T_s)_k\ \{d\sigma\}^G_k \tag{4.4-120}$$

式中，$\{d\sigma\}^P = \{d\sigma_{xx}\quad d\sigma_{yy}\quad d\sigma_{xy}\}^T$。

式（4.4-119）和式（4.4-120）中的坐标转换矩阵 $[T]_c$ 和 $[T]_s$ 分别是：

$$[T]_c = \begin{bmatrix} l_1^2 & l_2^2 & 2l_1 l_2 \\ m_1^2 & m_2^2 & 2m_1 m_2 \\ l_1 m_1 & l_2 m_2 & l_1 m_2 + l_2 m_1 \end{bmatrix} \tag{4.4-121}$$

$$[T]_s = \begin{bmatrix} l_1^2 & l_2^2 & 2l_1 l_2 \\ m_1^2 & m_2^2 & 2m_1 m_2 \\ 2l_1 m_1 & 2l_2 m_2 & l_1 m_2 + l_2 m_1 \end{bmatrix} \tag{4.4-122}$$

式中，$l_1 = m_2 = \cos\theta$；$l_2 = -m_1 = \sin\theta$。

面内应变和曲率增量是：

$$\begin{Bmatrix} dN_{xx} \\ dN_{yy} \\ dN_{xy} \\ dM_{xx} \\ dM_{yy} \\ dM_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} Q^{\mathrm{I}}_{11} & Q^{\mathrm{I}}_{12} & Q^{\mathrm{I}}_{13} & Q^{\mathrm{II}}_{11} & Q^{\mathrm{II}}_{12} & Q^{\mathrm{II}}_{13} \\ Q^{\mathrm{I}}_{12} & Q^{\mathrm{I}}_{22} & Q^{\mathrm{I}}_{23} & Q^{\mathrm{II}}_{12} & Q^{\mathrm{II}}_{22} & Q^{\mathrm{II}}_{23} \\ Q^{\mathrm{I}}_{13} & Q^{\mathrm{I}}_{23} & Q^{\mathrm{I}}_{33} & Q^{\mathrm{II}}_{13} & Q^{\mathrm{II}}_{23} & Q^{\mathrm{II}}_{33} \\ Q^{\mathrm{II}}_{11} & Q^{\mathrm{II}}_{12} & Q^{\mathrm{II}}_{13} & Q^{\mathrm{III}}_{11} & Q^{\mathrm{III}}_{12} & Q^{\mathrm{III}}_{13} \\ Q^{\mathrm{II}}_{12} & Q^{\mathrm{II}}_{22} & Q^{\mathrm{II}}_{23} & Q^{\mathrm{III}}_{21} & Q^{\mathrm{III}}_{22} & Q^{\mathrm{III}}_{23} \\ Q^{\mathrm{II}}_{13} & Q^{\mathrm{II}}_{23} & Q^{\mathrm{II}}_{33} & Q^{\mathrm{III}}_{13} & Q^{\mathrm{III}}_{23} & Q^{\mathrm{III}}_{23} \end{bmatrix} \times \begin{Bmatrix} d\varepsilon^0_{xx} \\ d\varepsilon^0_{xy} \\ 2d\varepsilon^0_{xy} \\ dk^0_{xx} \\ dk^0_{xy} \\ 2dk^0_{xy} \end{Bmatrix} \tag{4.4-123}$$

式中，
$$Q^{\mathrm{I}}_{ij} = \sum_{k=1}^{N}(C^G_{ij})_k(Z_k - Z_{k-1})$$

$$Q^{\mathrm{II}}_{ij} = \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{N}(C^G_{ij})_k(Z_k^2 - Z_{k-1}^2)$$

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

$$Q_{ij}^{\mathrm{III}} = \frac{1}{3}\sum_{k=1}^{N}(C_{ij}^{\mathrm{G}})_k(Z_k^3 - Z_{k-1}^3) \tag{4.4-124}$$

式中，N 为层合板和单层板总数；$(C_{ij}^{\mathrm{G}})_k$ 为第 k 个单层在全局坐标系中的刚度元素；$\mathrm{d}N_{xx}$、$\mathrm{d}M_{xx}$ 为面内应力和施加于层合板单位长度上的力矩在全局坐标系中的增量。

假设 k_0 层单层破坏，它对层合板的刚度贡献削弱，式（4.4-123）中刚度矩阵元素可重写为：

$$Q_{ij}^{\mathrm{I}} = \sum_{\substack{k=1\\k\notin k_0}}^{N}(C_{ij}^{\mathrm{G}})_k(Z_k - Z_{k-1})$$

$$Q_{ij}^{\mathrm{II}} = \frac{1}{2}\sum_{\substack{k=1\\k\notin k_0}}^{N}(C_{ij}^{\mathrm{G}})_k(Z_k^2 - Z_{k-1}^2) \tag{4.4-125}$$

$$Q_{ij}^{\mathrm{III}} = \frac{1}{3}\sum_{\substack{k=1\\k\notin k_0}}^{N}(C_{ij}^{\mathrm{G}})_k(Z_k^3 - Z_k^3)$$

式中，$\{k_0\}$ 为所有已失效单层的集合。

用这种载荷增量法，当所有单层失效时可得到层合板的最终强度。应当指出，式（4.4-120）刚度降解方案只在层合板承受面内载荷时适用。在面外载荷存在时，最大应力准则不足以确定层合板的最终失效，必须附加临界挠度曲率条件。

2.2 层合板结构针织复合材料的强度计算

以图 4.4-28 所示的纬平针织物为例。结构参数是：纵行密度 W（圈/cm），横列密度 C（圈/cm），纱线直径 d。在图 4.4-29 层合板结构针织复合材料中，4 层纬平针织物铺层作为增强相，每个单层铺设角是单层的线圈列与全局坐标系 X 轴夹角 θ（图 4.4-29a）。用前述方法，可以计算每个单层分担的应力增量（图 4.4-29d）。其中每个单层分析步骤见图 4.4-30，该图表明整个单层结构（图 4.4-30a）可用重复单胞（图 4.4-30b）构建，这个单胞可被进一步分解为 4 个等同对称的子元（图 4.4-30c），这样的子元可作为针织物单层复合材料的体积代表单元（RVE）。体积代表单元可形成图 4.4-30d 所示的、含有一个直纱线段构成的、且纤维体积分数与体积代表单元相等的单向板。为确定单向板的取向角，先要确定在体积代表单元中所有纱线的坐标。必须指出，纱线在面外的取向可以忽略。

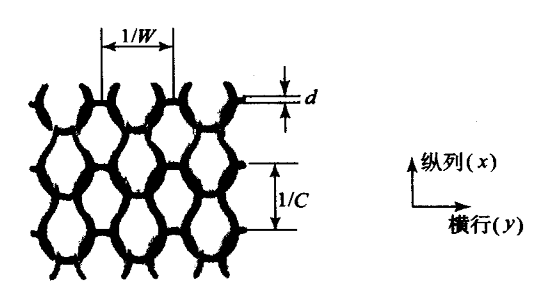


图 4.4-28 理想化的纬平针织结构

按前面介绍的分析步骤，有：

$$[S]^{(\mathrm{P})} = \sum_{i=1}^{M}\frac{L_i^{\mathrm{w}}}{L}([T]_{\mathrm{s}})_i[S]^{(\mathrm{L})}([T]_{\mathrm{s}}^{\mathrm{T}})_i$$

$$\{\mathrm{d}\sigma^{\mathrm{f}}\}^{(\mathrm{P})} = \left(\sum_{i=1}^{M}\frac{L_i^{\mathrm{w}}}{L}([T]_{\mathrm{c}})_i[B]([T]_{\mathrm{s}}^{\mathrm{T}})_i\right)\{\mathrm{d}\sigma\}^{(\mathrm{P})}$$

$$\{\mathrm{d}\sigma^{\mathrm{m}}\}^{(\mathrm{P})} = \left(\sum_{i=1}^{M}\frac{L_i^{\mathrm{w}}}{L}([T]_{\mathrm{c}})_i[A][B]([T]_{\mathrm{s}}^{\mathrm{T}})_i\right)\{\mathrm{d}\sigma\}^{(\mathrm{P})} \tag{4.4-126}$$

式中，P 为在单层局部坐标系中的量；M 为在体积代表单元中纱线离散片断总数；L_i^{w} 为第 i 段纱线对纵列的投影长度（图 4.4-30c），即：$L_i^{\mathrm{w}} = |x_{i+1} - x_i|$；且：$L = \sum_{i=1}^{M}L_i^{\mathrm{w}}$；$[\boldsymbol{T}]_{\mathrm{c}}$、$[\boldsymbol{T}]_{\mathrm{s}}$ 为式（4.4-121）和式（4.4-122）的坐标转换矩阵。

在图 4.4-30d 中，倾斜角 $\theta = \xi$，且：$\xi = \arctan^{-1}[(y_{i+1} - y_i)/(x_{i+1} - x_i)]$。

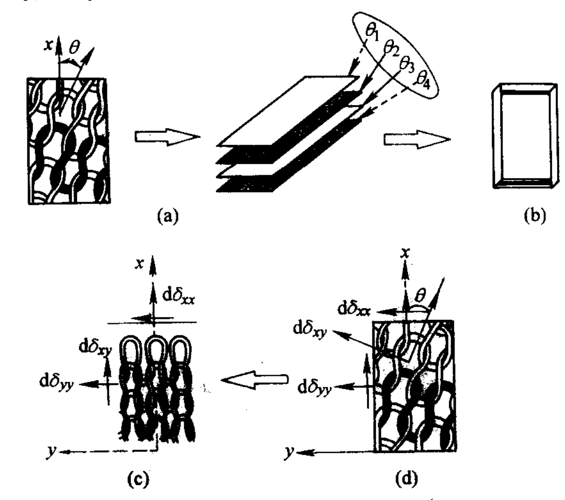


图 4.4-29 层合板结构针织复合材料

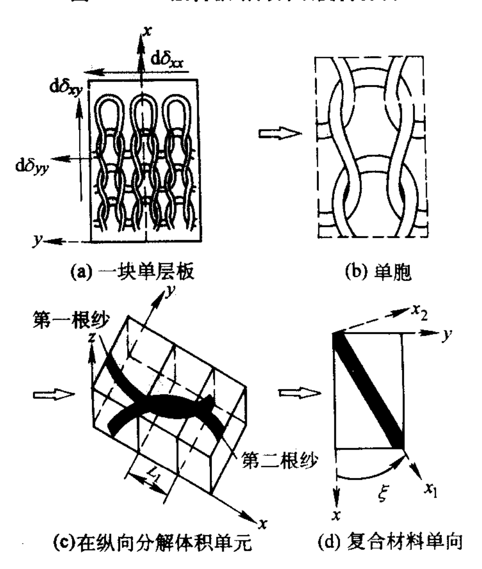


图 4.4-30 针织物单层板分析步骤

2.3 层合板结构机织/编织复合材料

以二维编织层合板结构复合材料为例，图 4.4-31 是该材料的制造示意图和复合材料形态图，图 4.4-32 是二维编织复合材料分析过程。

假设单层板局部坐标系与全局坐标系重合，整个问题求解步骤是：①由图 4.4-32a 分解成单胞，进一步形成体积代表单元 RVE（图 4.4-32b，图 4.4-33）；②体积代表单元在织物平面内分解成若干子元（图 4.4-32c）；③每个子元分解成如图 4.4-32d 所示的 4 个材料层：顶层是基体层，然后是第 1 和第 2 纱线层，底部是基体层。由于子元足够小，每个材料层可以认为是在其局部坐标系中的单向板，如图 4.4-32 e～g所示，纯基体层可以认为是纤维体积分数为零的单向板。用桥连模型分解这些单向板并作全局组装，即：组装单向板性能得到子元性能，组装子元性能得到体积代表单元性

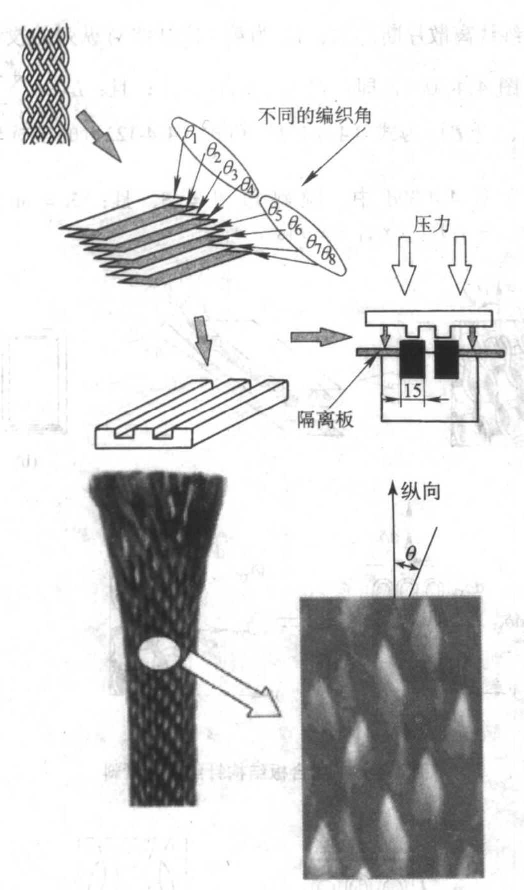


图 4.4-31 层压编织复合材料成形示意图和复合材料形态图

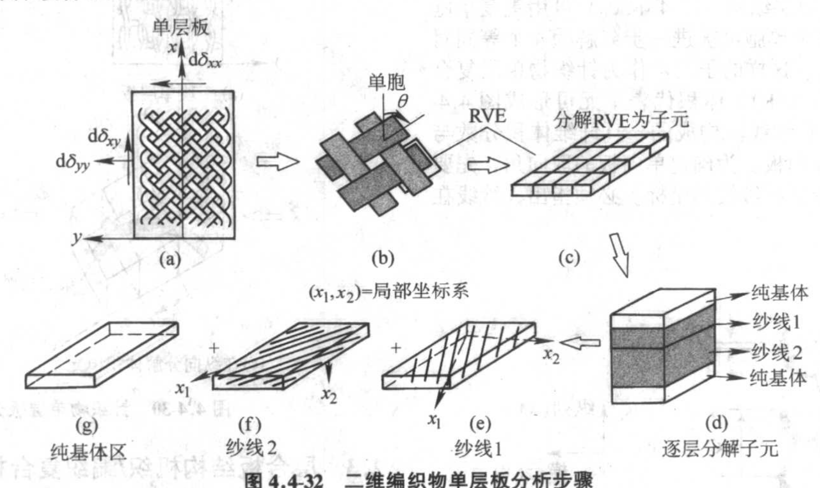


图 4.4-32 二维编织物单层板分析步骤

纤维和基体中内应力增量是：

$$\{d\sigma_i^{f}\} = \frac{1}{2V}\left(\begin{aligned}&\sum_{L=1}^{M}\overline{V}^{(L)}\{([\boldsymbol{T}_{ij}]_c)_{Y_1}^{(L)}[\boldsymbol{B}_{ij}]([\boldsymbol{T}_{ij}]_s^{T})_{Y_1}^{(L)}[\boldsymbol{C}_{ij}^{P}]_{Y_1}^{(L)}\\&+([\boldsymbol{T}_{ij}]_c)_{Y_2}^{(L)}[\boldsymbol{B}_{ij}]([\boldsymbol{T}_{ij}]_s^{T})_{Y_2}^{(L)}[\boldsymbol{C}_{ij}^{P}]_{Y_2}^{(L)}\}[\boldsymbol{S}_{ij}^{P}]^{(L)}\end{aligned}\right)\{d\sigma_j\}^{P} \tag{4.4-131}$$

$$\begin{aligned}\{d\sigma_i^{m}\}^{P} = \frac{1}{V}\sum_{L=1}^{M}\overline{V}^{(L)}\{&V^{(L)}Y_1([\boldsymbol{T}_{ij}]_c)_{Y_1}^{(L)}[\boldsymbol{A}_{ij}][\boldsymbol{B}_{ij}]\\&([\boldsymbol{T}_{ij}]_s^{T})_{Y_1}^{(L)}[\boldsymbol{C}_{ij}^{P}]_{Y_1}^{(L)} + \overline{V}_{Y_2}^{(L)}([\boldsymbol{T}_{ij}]_c)_{Y_2}^{(L)}[\boldsymbol{A}_{ij}][\boldsymbol{B}_{ij}]([\boldsymbol{T}_{ij}]_s^{T})_{Y_2}^{(L)}\\&[\boldsymbol{C}_{ij}^{P}] + (1 - V_{Y_1}^{(L)} - V_{Y_2}^{(L)})[\boldsymbol{S}_{ij}^{m}]^{-1}\}[\boldsymbol{S}_{ij}^{P}]^{(L)}\{d\sigma_j\}^{P}\end{aligned} \tag{4.4-132}$$

能，进而得到编织物单层板性能。为分解和组装工作，必须确定体积代表单元 RVE 中的纱线坐标，在此基础上得到单层板的 3 个基本量：沿纤维方向和垂直于纤维方向上的拉伸强度和面内剪切强度。

柔度矩阵：

$$[\boldsymbol{S}_{ij}^{P}] = \frac{1}{V}\sum_{L=1}^{M}\overline{V}^{(L)}[\boldsymbol{S}_{ij}^{P}]^{(L)} \tag{4.4-127}$$

式中，上标 P 为在单层局部坐标系；上标 L 为第 L 个子元（RVE 中子元总数是 M）；$\overline{V}^{(L)}$ 为子元体积；V 为体积代表单元的体积。

子元柔度矩阵是：

$$[\boldsymbol{S}_{ij}^{P}]^{(L)} = \left\{\begin{aligned}&V_{Y1}^{(L)}([\boldsymbol{S}_{ij}^{G}]_{Y1}^{(L)})^{-1} + V_{Y2}^{(L)}([\boldsymbol{S}_{ij}^{G}]_{Y2}^{(L)})^{-1}\\&+(1 - V_{Y1}^{(L)} - V_{Y2}^{(L)})([\boldsymbol{S}_{ij}^{m}])^{-1}\end{aligned}\right\}^{-1} \tag{4.4-128}$$

式中，$V_{Y1}^{(L)} = \overline{V}_{Y1}^{(L)}/\overline{V}^{(L)}$；$V_{Y2}^{(L)} = \overline{V}_{Y2}^{(L)}/\overline{V}^{(L)}$。

$$[\boldsymbol{S}_{ij}^{P}]_{Y}^{(L)} = ([\boldsymbol{T}_{ij}]_s)_{Y}^{(L)}[\boldsymbol{S}_{ij}]([\boldsymbol{T}_{ij}]_s^{T})_{Y}^{(L)}\ (Y = Y_1, Y_2) \tag{4.4-129}$$

式中，$\overline{V}_{Y1}^{(L)}$、$\overline{V}_{Y2}^{(L)}$ 为第 L 子元中纱线 1 和 2 体积；$([\boldsymbol{T}_{ij}]_s)_{Y1}^{(L)}$、$([\boldsymbol{T}_{ij}]_s^{T})_{Y2}^{(L)}$ 为纱线 1、2 局部坐标与单层板坐标（全局坐标）在三维空间中的转换矩阵；$[\boldsymbol{S}_{ij}^{m}]$ 为三维空间中基体材料的柔度矩阵；$[\boldsymbol{S}_{ij}]$ 为单向复合材料在三维空间中的柔度矩阵。

由于纯基体区域的存在，单向复合材料纤维体积分数不等于体积代表单元的纤维体积分数，但可用下式计算：

$$V_f^{Y} = V_f\frac{V}{\sum_{L=1}^{M}\overline{V}_{Y1}^{(L)} + \sum_{L=1}^{M}\overline{V}_{Y2}^{(L)}} \tag{4.4-130}$$

式中，$[\boldsymbol{A}_{ij}]$、$[\boldsymbol{B}_{ij}] = (V_f[\boldsymbol{I}] + V_m[\boldsymbol{A}_{ij}])^{-1}$ 是三维桥连矩阵；$[\boldsymbol{T}_{ij}]_c$ 为三维坐标系转换矩阵。

$$\{d\boldsymbol{\sigma}_j\}^{P} = \{d\sigma_{xx}\quad d\sigma_{yy}\quad d\sigma_{zz}\quad d\sigma_{yz}\quad d\sigma_{xz}\quad d\sigma_{xy}\}^{T} \tag{4.4-133}$$

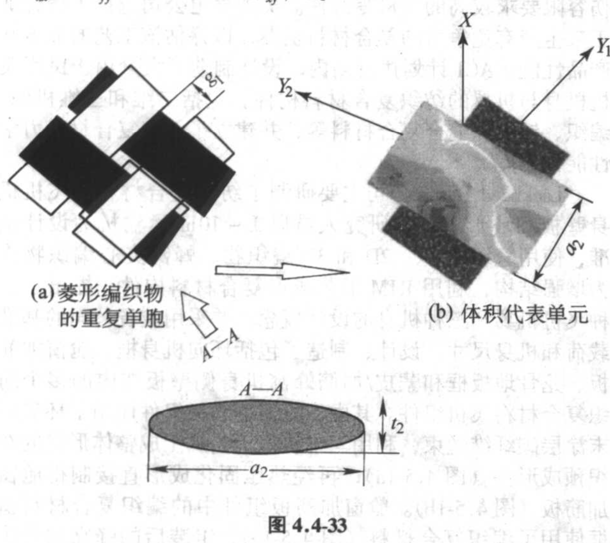
且 $[\boldsymbol{C}_{ij}^{P}]_{Y}^{(L)} = ([\boldsymbol{S}_{ij}^{P}]_{Y}^{(L)})^{-1}\ (Y = Y_1,\ Y_2)$

必须注意，式（4.4-124）和式（4.4-125）中只要每个单层的面内刚度矩阵已知，就可以求解整个层合板刚度矩阵。而在单层板坐标（全局坐标系）中，编织物单层板柔度矩阵是三维空间中矩阵，在平面应力状态下改写式（4.4-127），由于编织物单层板坐标系与全局坐标系重合，得到改写后的方程：

$$[C_{ij}^{G}]=\begin{bmatrix} C_{11}^{G} & C_{12}^{G} & C_{13}^{G} \\ & C_{22}^{G} & C_{23}^{G} \\ 对称 & & C_{33}^{G} \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} S_{11}^{P} & S_{12}^{P} & S_{16}^{P} \\ & S_{22}^{P} & S_{26}^{P} \\ 对称 & & S_{66}^{P} \end{bmatrix}^{-1} \tag{4.4-134}$$

式中，S_{ij}^{P}在式（4.4-127）中已定义，式（4.4-119a）中的平面应力增量扩展到三维空间中的形式，即：

$\{d\sigma_j\}^{P}=\{d\sigma_{xx}\quad d\sigma_{yy}\quad d\sigma_{zz}\quad d\sigma_{yz}\quad d\sigma_{xz}\quad d\sigma_{xy}\}^{T}=\{d\sigma_{xx}\quad d\sigma_{yy}\quad 0\quad 0\quad 0\quad d\sigma_{xy}\}$ T。



(a)菱形编织物的重复单胞　(b) 体积代表单元

图 4.4-33

3 小结

本章结合纺织复合材料力学性能的经典文献，介绍了纺织复合材料的刚度和强度的力学性能分析方法，包括：①二维机织（二向和三向机织物）、针织复合材料热弹性分析方法；②三维机织和编织复合材料刚度分析方法；③二维层压纺织复合材料强度分析的载荷增量法。

就目前而言，纺织复合材料已经在工程中得到广泛应用。但力学性能仍有许多问题没有得到解决，以三维纺织复合材料为例，除前面所述的强度问题外，主要的方向可能是：

1）材料在厚度方向的性能　受目前材料制造技术限制，三维纺织复合材料厚度有限，导致厚度方向性能评价和测试仍较困难，如：厚度方向的刚度、热性能、强度性能、模式I断裂韧性等。

2）动态加载性能　复合材料动态响应具有广泛的技术重要性、极大理论和实践挑战性。应力波在无边界介质中的传播不是困难的课题，引入边界后则会从此边界面产生反射，使问题复杂。当复合材料受冲击载荷时，应力波在不同相内有不同的传播速度，引起界面的动态切应力，造成结构的不稳定分层和失效，因此各种增强结构复合材料中的瞬态波传播、在动态加载条件下的刚度和强度性能是研究的方向。

3）制造过程中的力学问题　在航空和汽车制造业中大量采用复杂形状的预型件、结合 RTM 技术形成具有复杂外形的薄壁结构。织物的剪切和弯曲变形模式引起几何非线性和有限变形，对制造过程的力学和建模分析是巨大的挑战，如成形操作过程中纱线取向和应力集中的准确预测、用有限元方法分析非线性变形等。

4）材料性能的测试　如何用纱线或线形传感器在原位测试材料的应力或应变？用线形传感器直接参与预型件的加工制造，使之成为预型件的一部分，是目前可行的方法。采用线形传感器有如下优点：①在预型件的多层面引入传感器，难度小；②线形传感器纤细，不影响结构设计；③用少量传感器可以进行多种独立测量；④与预型件制造同时进行，成本低；⑤适用于大结构。

编写：顾伯洪（东华大学）

第 5 章 纺织复合材料的应用

人类应用复合材料的历史可追溯到数千年以前。据考证早在公元前 4000 年，巴比伦人就已经掌握了在灰泥中加入马鬃，在熟石膏里加入纸浆生产纤维增强材料的方法。大约在公元前 3000 年，古埃及人和美索不达米亚人开始使用芦苇增强沥青复合材料来造船，这被认为是现代玻璃钢舰船的先驱。公元前 2500 年左右，古埃及人发明了木乃伊制作技术。他们把处理过的尸体首先用亚麻布带捆裹，然后用天然树脂浸渍，最后形成一个僵硬的茧。这是迄今为止缠绕加工复合材料的一个最早例证。公元前 2000 年，在中国出现了漆器，它是以丝、麻等天然纤维做增强材料，用大漆（一种天然树脂）做黏合剂而制成的鼎、酒壶、盆具、茶几等复合材料物品。这些漆器器形多样，其工艺制作之精巧，令人叹为观止。

现代意义上的纺织复合材料是从 19 世纪开始的。据介绍，Hancock 在 1824 年所申请的专利中曾描述过使用天然纤维生产纺织复合材料的方法。这种方法是“根据材料的应用场合，将亚麻、大麻、棉和羊毛纤维排列成需要的形状与尺寸”，然后“用一种经部分挥发后即能变得柔软而有黏性的液体浸渍它们”。这项技术后来演变为生产柔性纺织复合材料的专门工艺，如涂层织物、轮胎与传送带的生产等。现代纺织复合材料出现于 20 世纪 20 年代，当时美国波音公司使用了织物来增强飞机的机翼。20 世纪 50 年代，美国通用电器公司选择了纺织结构作为碳/碳复合材料鼻锥的主要增强形式。20 世纪 70 年代，在现代缠绕工艺的影响下，编织与非织造技术被引入复合材料领域。20 世纪 80 年代后，一些传统的纺织加工技术，如机织、针织、缝合等开始被用来于改善纺织复合材料的细观结构，并为制造复杂形状的高性能复合材料提供了更多途径。随着纤维加工、纺织科学与复合材料成形技术的不断进步，纺织复合材料在航空航天、军事及国民经济的各个领域都得到了广泛应用。据估计，到 2010 年，汽车工业使用材料的 25%，机械行业使用材料的 17%，飞机制造业使用材料的 10%，将用纺织复合材料制作，年增长率将保持在 15%～20%。展望未来，纺织复合材料的应用前景极为广阔。

1 纺织复合材料在民用航空领域中的应用

航空是纺织复合材料的重要应用领域。飞行器的重量是其飞行时的主要负荷，因此轻质高强的复合材料从一诞生起就备受航空工业的重视。早期的纺织复合材料主要应用于民用飞机上承力不大的构件，例如内装饰板等。20 世纪 90 年代以后，随着缠绕、编织、机织、针织和缝合等预成形技术以及 RTM 等复合成形工艺的出现，纺织复合材料的应用也达到了一个崭新水平。目前飞机上的雷达罩、电子设备舱、前缘壁板、舱门、机翼、尾锥、升降舵、整流罩、发动机叶片、发动机外壳等构件都可用纺织复合材料制作。

美国航天航空局（NASA）于 1988 年启动了为期 10 年的 ACT 计划，目的是为了提高复合材料的结构效率，降低复合材料的制造成本，并对纺织复合材料用于民用航空制造业的可行性进行评估。NASA 的设想是利用成熟的纺织加工技术制造“干”的仿形预型件，然后用液体模塑成形工艺（如 RTM 或 RFI 工艺）完成基体浸渍，再经固化后制得最终的纺织复合材料飞机构件。由于这种“纺织预成形＋复合材料成形”工艺可方便地实现自动化，因此在降低纺织复合材料制造成本方面有望取得突破。该计划已取得了实质性的结果，研究人员对纺织复合材料制成的机身壁板、机翼根部盒段和舱窗间加筋板等构件进行了静力试验，认为纺织复合材料特别适合于制造舱窗间加筋板、机身框架、机翼以及对材料损伤容限要求较高的飞机零部件。美国麦道公司选择了缝合加工来生产有竞争力的复合材料机翼，以评估该工艺的成本和产品性能。ACT 计划执行期内，设计制造了大量用于民用飞机机身与机翼的纺织复合材料构件，包括二维和三维机织、编织、针织和缝合复合材料等，并建立了纺织复合材料力学性能数据库。

Lockheed Martin 公司主要研制了纺织复合材料的飞机机身壁板和环形窗口。研究人员以 L－1011 运输机为设计基准，使用缝纫/针织、2D 和 3D 编织物、蜂窝夹心编织物作为增强结构，利用 RTM 工艺成形复合材料构件，提出了四种飞机机翼和三种机身的设计概念，并采用波音公司的基准载荷和机身尺寸，设计、制造了包括环向机身框、舱窗加筋板、龙骨地板框和蒙皮/加筋蜂窝机身侧壁板在内的多个纺织复合材料飞机组件。其中，舱窗加筋板组件使用了环氧粉末涂层碳纤维丝束，利用三维机织工艺加工成整体形式的纺织预成形件（图 4.5-1a），再经热压固化成形直接制得舱窗加筋板（图 4.5-1b）。舱窗加筋板组件中的编织复合材料窗框使用了编织复合材料（图 4.5-1c），组装后的蜂窝加筋机身侧壁板参见图 4.5-1d。

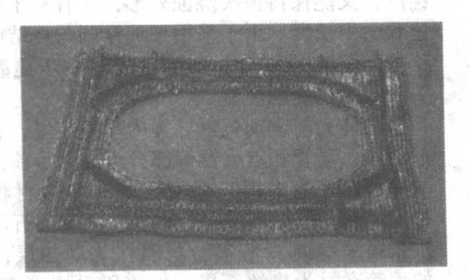
Northrop Grumman 公司设想通过采用整体十字加筋方式来提供复合材料筋条结构的连续性。为了评估这个设计方案，研究人员选择了运输机机身窗口壁板进行技术验证。他们将 2 个纵向桁条、6 个横向加强肋与蒙皮进行缝合制成预型件，然后采用 RTM 工艺或 RFI 工艺制得最终的整体舱窗十字加筋板组件，如图 4.5-2a 所示。上述工艺也被用于机身侧壁板的制造，图 4.5-2b 是已完成的曲面壁板。该部件依据波音公司提供的运输机基准载荷而设计，其尺寸为 1.52 m×2.29 m，曲率半径为 3.10 m，采用缝纫工艺将纵向桁条、横向加强肋与蒙皮缝合在一起，机织的桁条、加强肋在交汇处的丝束是连续的。

Northrop Grumman 公司还提出了集新材料成形、革新结构方案及低成本制造方法为一体的先进机翼设计方案。这一方案在制造预型件时使用针织、机织和缝合等纺织加工手段，然后采用 RTM 工艺、RFI 工艺或热塑性基体与碳纤维丝束混合物的热压成形工艺，将纺织预型件制成机翼大梁。

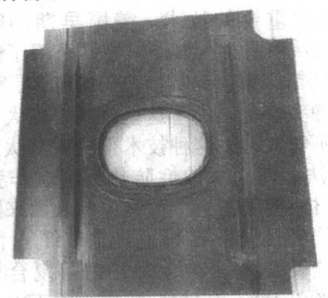
由于传统机织工艺与加工设备的固有缺点，需要采用缝纫工艺将（45°层与 0°/90°铺层的预型件缝合在一起。为此，Northrop Grumman 公司研究了用不同材料组合制造的机织缝合预型件，图 4.5-3 所示为其中一种由碳/热塑性 PEEK 纤维并合丝通过机织工艺织制而成的 Y 形机翼大梁。在完成了机翼制造和相关试验后，研究人员认为最好采用针织/缝合预型件和 RFI 工艺来制作这种大梁。

麦道公司通过设计与制造一体化的方案来降低复合材料的制造成本。该公司采用带刀形加肋条的机翼蒙皮壁板来简化制造用模具；采用具有同样铺层的蒙皮与加筋条来减少热畸变；对蒙皮和加筋条采用较密的缝合，以提高复合材料的损伤容限并便于树脂渗透；把加筋条凸缘缝合到蒙皮上以提高定位精度，以防止面外载荷引起的分离。在此基础上，开发了缝合/RFI 工艺作为运输机主机翼结构的制造方法。图 4.5-4 所示为正在大型工业缝纫机上进行缝合的全尺寸机翼预型件。麦道公司的技术验证和成本分析表明，该制造方案

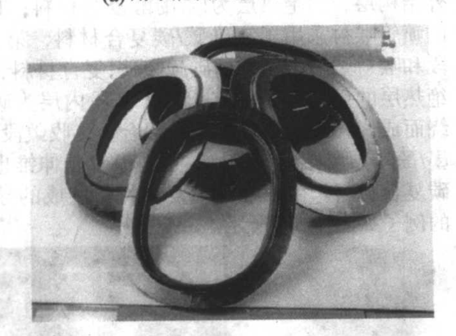
可以生产出具有已知优点的运输机机翼，包括减重、抗疲劳和抗腐蚀性，并且生产成本远低于常规铝结构，等等。但为了实现上述优点，尚需对生产工艺中的每一步都实施实时的控制与保障。



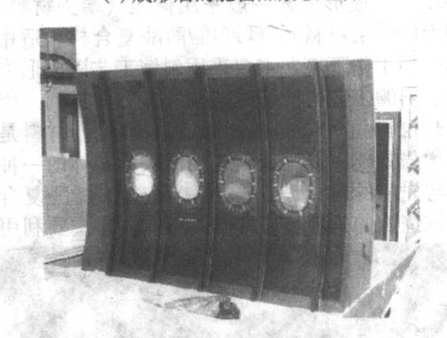
(a) 用于舱窗加筋板的三维机织预型件



(b) 成形后的舱窗加筋板组件

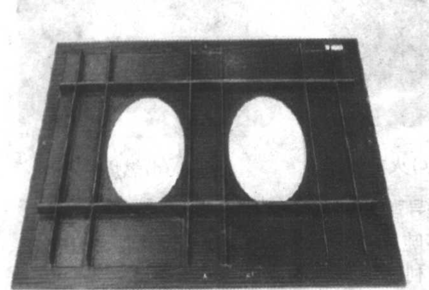


(c) 舱窗加筋板组件中的编织复合材料窗框

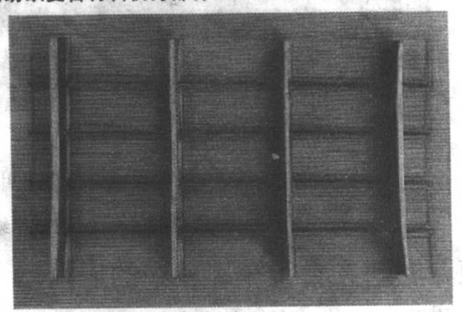


(d) 带编织窗框的蜂窝加筋机身侧壁板

图 4.5-1 Lockhead Martin 研制的纺织复合材料机身部件



(a) 舱窗十字加筋板组件



(b) 机织/缝合十字加筋机身侧壁板

图 4.5-2 Northrop Grumman 研制的纺织复合材料机身部件

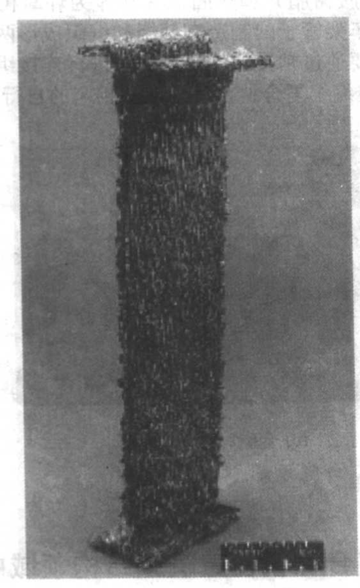


图 4.5-3 Y 形机织机翼

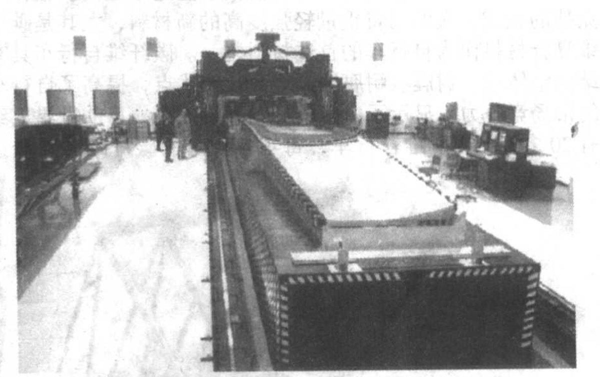


图 4.5-4 McDonnell Douglas 研制的缝合机翼

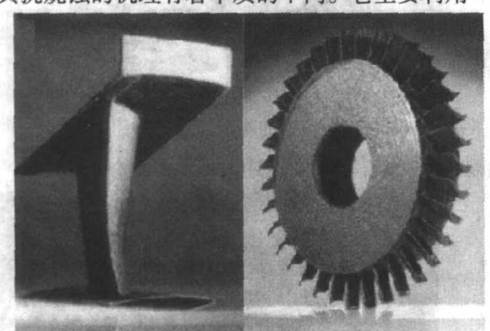
2 纺织复合材料在导弹上的应用

复合材料在导弹上的应用，始于弹道导弹的再入防热。从 20 世纪 50 年代至今，已有相当长的历史。随着具有质轻、比强度和比刚度高、且防热与隔热的纺织复合材料的出现，使复合材料在导弹上得到越来越广泛的应用。

弹头是弹道导弹所携带的毁伤目标的专用装置。导弹弹头结构一般是由端头（鼻锥）、上下壳截锥体、天线窗和底

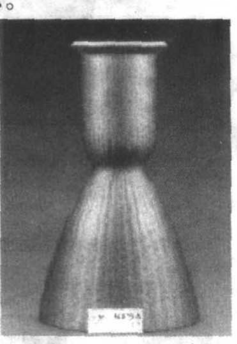
遮板等组件构成。弹道导弹再入大气层时，其速度高达7 km/s左右，弹头锥体表面的温度也在3500℃以上，因此良好的热防护是一项至关重要的技术。美国早期的宇宙神（Atlas）、大力神（Titan）和雷神（Thor）导弹采用了热容量大、比热容高的金属如钨、钼、铜制作弹头的锥部，以吸收大量的气动热而防止弹头熔化。由于这些材料密度大，使弹头结构笨重，吸热量不够大，故这种技术很快被淘汰。随后出现了烧蚀性防热方法，即用烧蚀性防热材料制作弹头端头，并用烧蚀性防热材料覆盖在上下截锥体的表面来阻止弹头烧毁。当时使用的烧蚀性防热材料主要是玻纤/酚醛复合材料，后来发展为高硅氧/酚醛和碳纤维/酚醛等复合材料和碳/碳复合材料等。玻纤/酚醛、高硅氧/酚醛适用于中等焓值和热流的工作环境，其成形工艺一般采用模压（端头材料）和布带缠绕（锥面防热层材料）；碳纤维/酚醛复合材料适用于较高焓值和热流的工作环境，主要采用斜缠工艺以成形弹头大面积防热层。斜缠工艺可使纤维层顺气流方向排列，因而能显著提高防热层的抗气流剥蚀能力。碳/碳复合材料是以碳纤维织物为增强骨架、以沉积碳或浸渍碳为基体的一种纺织复合材料。与先前的模压玻纤/酚醛、高硅氧/酚醛复合材料相比较，其抗烧蚀的机理有着本质的不同。它主要利用材料在高温下的升华吸热和辐射散热机制，以小得多的单位材料质量消耗来带走更多的热量，因此既能缩小弹头头端的钝度，又能保持弹头烧蚀外形，并有利于提高弹头的再入落速和命中精度。由于采用细编穿刺与烧结或化学汽相沉积法工艺，使碳/碳复合材料的密度进一步提高，改善了导弹弹头头端的抗烧蚀性能。

固体火箭发动机是导弹的动力装置，它由燃烧舱、推进剂药柱、喷管和点火器等部分组成。目前固体火箭发动机上的喷管已普遍采用三维编织碳/碳复合材料制作。例如，海神C3导弹固体发动机喷管的喉衬采用石墨/酚醛复合材料，扩张段采用碳/酚醛复合材料作为防热层；Trident I C4导弹的喷管喉衬为热解石墨，扩张段采用碳/环氧复合材料作为外结构层，内绝热层为碳/酚醛复合材料；Trident II D5导弹的喷管喉衬采用了三维碳/碳复合材料，第二级喷管的收敛段和喉衬是一个整体的碳/碳编织复合材料，由覆以碳/酚醛绝热层的钢结构件来支承，扩张段内层为碳/酚醛预浸料缠绕而成，第三级喷管外壳为铝合金，收敛段和扩张段均用石墨/酚醛预浸布带制成绝热层，喷管延伸锥也采用了三维碳/碳复合材料。由三维编织复合材料制成的导弹构件（部件）的例子如图4.5-5所示。



(a) 发动机定子　(b) 发动机涡轮及叶片

(c) 火箭喷嘴



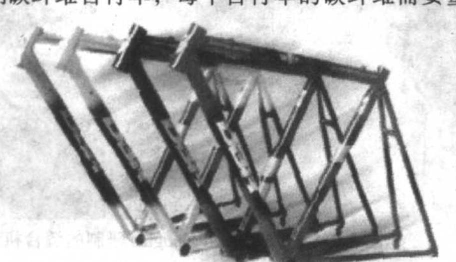
(d) 燃烧舱

图4.5-5　三维整体编织复合材料导弹构件（部件）

3　纺织复合材料在自行车工业中的应用

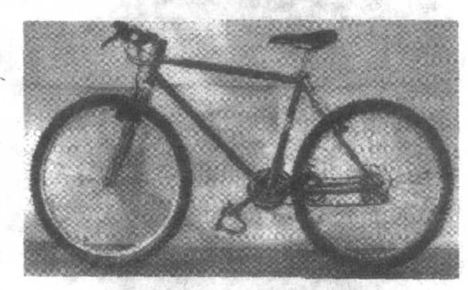
自行车是使用方便、投资较少的大众化健身手段和交通工具。20世纪80年代以来，伴随着自行车车体结构的不断改进，人们对自行车的材质和性能要求也越来越高。在作为竞技的领域，人们已将重量轻强度高的新材料，尤其是碳纤维复合材料作为自行车的首选材料之一。碳纤维自行车具有结构整体性、耐震、耐腐蚀、寿命长等优点，提高了自行车的市场竞争力，显示了广阔的市场开发前景。目前世界上约有20多万辆碳纤维自行车，每年自行车的碳纤维需要量达10多吨，占自行车材料的5%，主要有美国、日本、法国、意大利、中国等国家的生产厂家。

自行车梁架、叉架和轮毂主要采用碳纤维复合材料制造，为降低制造成本，也有采用碳纤维与玻璃纤维混杂的生产工艺。用于碳纤维自行车生产的复合材料主要是热塑性（基体为聚酰胺树脂）和热固性（基体为环氧树脂）复合材料，自行车车架管子的制造有缠绕和编织成形两种工艺，各管子之间主要通过粘接、焊接等方法进行连接组装。图4.5-6所示为二维编织复合材料三角架和相应的自行车。



(a) 全碳纤编织三角架

(b) 全碳纤编织前叉



(c) 全碳纤编织自行车

图4.5-6　碳纤维编织复合材料自行车

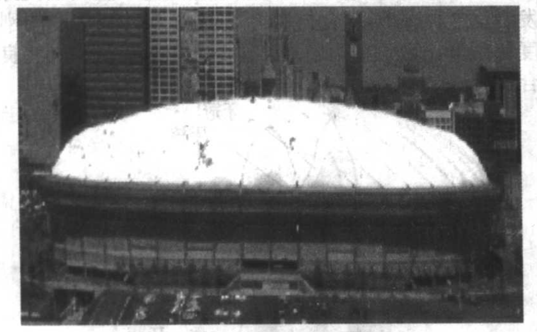
用于制造复合材料自行车的结构形式多种多样，但是质轻、强度高、性能好则是生产厂商共同追求的目标。碳纤维编织自行车容易实现车结构的优化设计以及生产工艺的自动化，提高了产品附加值及高科技含量，增强了产品的市场竞争力。

4　纺织复合材料在建筑膜结构领域中的应用

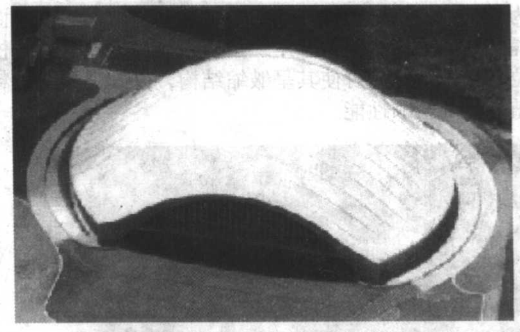
膜结构是建筑张力结构体系中的一个新成员，它是以涂

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

层织物（一种柔性纺织复合材料）为主要建筑材料，利用气压、柔性钢索或刚性支撑结构等将膜面绷紧而形成的具有一定刚度且能够覆盖大跨度空间的结构体系。膜结构造型优美，形式多样，富有极强的机械艺术表现力和感染力，特别适用于超大跨度建筑结构，如各种大型体育馆、博览馆和娱乐中心等公共建筑等，目前已成为 21 世纪最有发展前途的空间结构之一。膜结构可分为充气式、骨架支撑式、张拉式和索穹顶式膜结构四类，如图 4.5-7 所示。

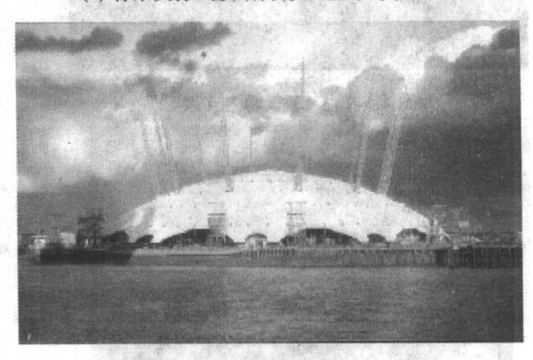


(a) 充气式膜结构（明尼苏达州Metro Dome）



(b) 骨架支撑式膜结构(秋田空中穹顶)

(c) 张拉式膜结构(丹佛国际机场)



(d) 索穹顶式膜结构(伦敦千年穹顶)

图 4.5-7　建筑膜结构主要形式

近 30 年来，全世界建造了数百个大型膜结构建筑，较著名的如美国密执根银顶（1975 年）、美国明尼苏达穹顶（1982 年）和加拿大范库弗的圆形体育馆（1983 年）等充气式膜结构；日本岛根县出云体育馆（1992 年）、秋田空中天穹（1990 年）和广岛白龙穹顶（1993 年）等骨架支承式膜结构；沙特利雅得体育场（1986 年）和美国科罗拉多州的丹佛国际机场候机大楼（1994 年）等张拉式膜结构；汉城奥运会的体操馆（1986 年）与击剑馆（1988 年）、美国佛罗里达的太阳海岸穹顶（1989 年）、亚特兰大奥运会主馆（1992 年）和英国伦敦的千年穹顶（1999 年）等索穹顶式膜结构。

在膜结构中用得最广泛的膜材料是涂覆聚氯乙烯（PVC）的涤纶织物、涂覆聚四氟乙烯（PTFE）的玻璃纤维织物以及采用有机硅涂层的玻璃纤维织物等。建筑膜结构的优点是重量轻、施工方便、建筑造价低，尤其适合于建造大跨度建筑。对比常规建筑，膜结构的建造时间可显著缩短，而且容易拆装，还为建筑设计师刻意追求千姿百态的形状和外观提高了驰骋天地。

5　纺织复合材料在生物医学中的应用

生物医学材料主要用于人体组织的修复、替换和人工器官的制造，因此除要求其具有一定的性能和功能外，还要求其与人体周围组织和体液具有良好的生物相容性。目前纺织复合材料已开始用于制造人工心脏、人工肺、人工气管及人造血管等，并能够部分代替原组织或器官的功能，从而让用人造器官挽救生命的设想成为可能。此外生物复合材料用于人造牙齿、骨骼、用于创伤外科的呼吸器、支架、假肢、人工肌肉、人工韧带以及人工皮肤等也有了成功的报道。

5.1　人工气管及人造血管

医用内支架是目前医学上较先进的医疗器械之一，在人体一些管腔组织的修复、再生等方面起着重要的作用，是组织工程学的一个重要分支。它是一种管状医疗器材，移植到人体管腔狭窄处后能够扩张成形，对人体管壁产生持续而均匀的支撑力，从而使人体管腔保持畅通。早期的内支架多为金属材料，尽管这些金属材料的生物相容性较好，但它们相对人体来说毕竟是一种异物，且它们对人体的长期效应还远不清楚；鉴于此人们开发了可降解支架，这种支架在人体内强度能够保持几个星期到几个月，然后被人体组织逐渐吸收。

支架主要用于因外伤、肿瘤、炎症、先天性疾病等造成的气管组织结构缺损、功能丧失或衰竭等进行的气管切除及气管重建。从气管解剖学特点看，当切除长度超过直接吻合限度 50 mm 时，需用人工气管来进行气管重建，以保持气道的连续性和通畅性。图 4.5-8 为可降解针织医用复合材料人工气管内支架的例子。该支架采用生物高分子材料 PGLA（聚乙丙交酯）长丝和医用聚丙烯长丝，利用针织添纱方法制织形成骨架，然后在骨架的外壁涂敷天然高分子聚合物甲壳胺，内涂聚氨酯涂层后形成圆柱壳结构，它与人体组织有良好的接触和相容性，能够很好地促进人体组织的生长。

当人体心血管系统发生堵塞或功能衰退时，可用人造静脉或动脉进行置换，替代原来的受损心血管系统。一个典型的病例如糖尿病患者腿部动脉出现堵塞前兆时，用搭桥方法绕过原来的堵塞区段，使血液重新恢复循环。搭桥植入体一般为采用针织、机织或非织造工艺加工而成的直线状或双叉形管状物，使用材料多为桑蚕丝、聚酯长丝、聚酯高收缩丝、聚乙交酯纤维或膨化聚四氟乙烯纤维等。图 4.5-9 为各

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

种膨化聚四氟乙烯材料移植管材。膨化聚四氟乙烯是将特氟隆粒子烧结膨化而制成的一种多孔性材料。植入体可采用经编结构，如经绒平组织和满穿双梳栉经平针织物，也可采用机织管状结构。机织管状植入体一般在窄幅织机上织造，绝大多数为5.5～16.5 tex长丝平纹织物。某些移植用的机织血管，每隔几纬即采用一次纱罗组织结构，以尽量减少纱线松脱和移位。采用热定型可使其呈皱缩结构，以改进聚酯材料血管移植产品的柔顺性能。

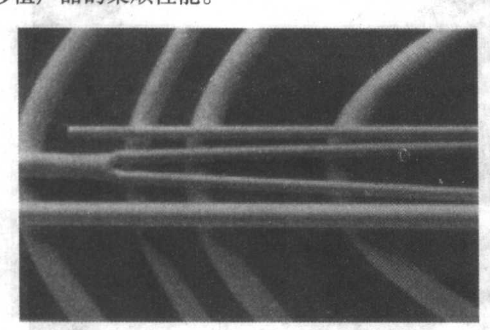


图4.5-8 人工气管内支架

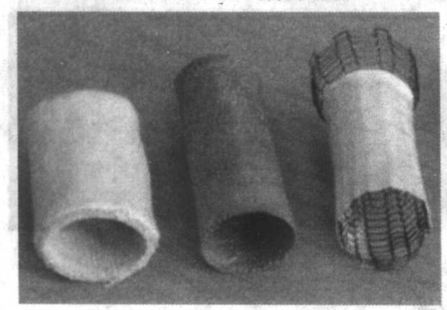


图4.5-9 各种人造血管移植物

血管移植材料最重要的指标是孔隙率。机织结构有较低的孔隙率，能减少血液从孔隙处的渗透，但同时会妨碍组织生长；针织品孔隙率较高，有利于组织生长，但渗透问题值得重视。机织移植物的典型渗水率为50～500 mL/（cm^2·min），而针织移植物的渗水率为1 000～2 000 mL/（cm^2·min）。为了填充孔隙防止渗漏，开发了拉绒产品，即在机织或针织移植材料的内外表面起绒。绝大多数针织或机织移植材料在移植前都要经过预凝结处理，即将移植体浸渍到血液中，并使之形成血液凝块，该措施能使血液管壁的血液流失量减少甚至消失。

目前，人工血管的开发还主要是替代人体的动脉血管，这是因为静脉血管血液流动速度较慢，植入人体后在假内膜形成前容易形成血栓，故其开发尚未成熟。人工动脉血管的内径范围较广，一般在3～24 mm。内径为6 mm以上的人工血管通畅率较好，而内径为4 mm以下的人工血管因未解决抗血栓和假内膜生成问题，易出现早期凝血现象，管通畅率较低，目前还极少应用于临床。

5.2 人工牙齿

目前临床应用最广泛的牙根种植体是由金属钛制成，钛表面经生物活性陶瓷改性后，其性能得到了进一步改善。然而牙根种植体（图4.5-10）植入成功后要承受一定的嘴嚼应力，由于钛的弹性模量是牙质弹性模量（约12 GPa）的10～17倍，因此会因力学性不相容而在钛金属和牙质的结合面上造成应力集中，最终引起不同程度骨组织被吸收，从而影响牙根种植体与牙质之间的结合强度。为此，日本小岛昭等研制了碳/碳复合材料牙根种植体，该种植体是以碳/碳复合材料为芯材，在表面缠绕碳纤维无纬布，然后在一定温度梯度下用化学气相沉积工艺渗透热解碳。解碳的生成一方面把碳/碳复合材料芯材与碳纤维无纬布连接为一个整体，另一方面赋予材料坚硬的表面层。其内部结构填充的十分密实，而表皮有较大的孔隙率，有利于新生骨细胞在其内部生长和发展。这种碳/碳复合材料牙根种植体具有适度的刚度、硬度和模量，临床实验表明其作为人工牙齿材料具有良好的综合性能。

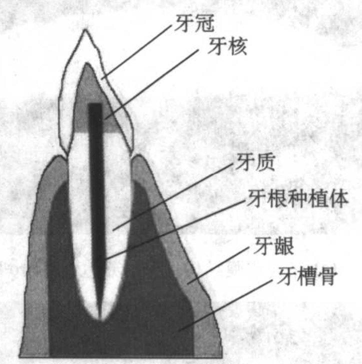


图4.5-10 人工牙齿结构

众所周知，牙冠必须具备一定的刚度和硬度，方能承受使用过程中产生的嘴嚼应力和摩擦力，因此理想的牙根种植体应具有梯度模量，即牙冠附近，种植体具有较高的模量，随后沿其长度方向模量逐渐降低，并在牙质附近达到与牙质相当的模量。基于上述考虑，新加坡国立大学的Ramakrishna等开发了以玻璃纤维为皮碳纤维为芯、且具有模量梯度变化的编织复合材料牙根种植体。该种植体为长20 mm，直径自0.8 mm变化至2.0 mm的圆锥体，利用间歇编织和拉挤成形技术制造。由于采用了载纱锭与卷取辊之间的变速比工艺，故在一根牙根种植体内，编织角与沿其长度方向的纤维体积分数是单调变化的，如图4.5-11所示，从而方便地实现了梯度模量编织复合材料的加工制造。

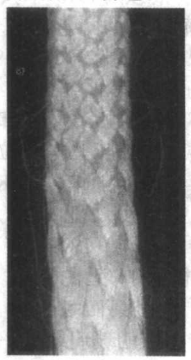


图4.5-11 具有梯度模量的牙根种植体编织物

牙齿整形外科中重要的手术材料——固定线和牙齿托架，目前也可采用纺织复合材料进行制造，图4.5-12为人工牙齿托架的生产加工过程。研究表明，该牙托较金属制品有更好的外观，较陶瓷制品又有更高的抗冲击性能，因此近期有可能会得到更快的发展。

5.3 人工骨及韧带

骨骼损伤、缺损是骨科每天都要面临的临床问题。用于骨缺损修复的植骨术，在美国已成为仅次于输血的组织移植技术。由于自体植骨来源有限，又增加创伤，因而很多国家都采用保存的同种异体骨移植术。与自体骨一样，也存在来源困难，且有免疫排斥反应。材料界和医学界的专家们在不断探索和研究新的骨修复材料及辅助材料。进入20世纪90年代，人们将更多的注意力放在骨组织工程研究上，以期为

骨的修复探索一种新方法。骨修复材料主要包括：用于骨缺损修复的有生物活性的支架材料、无生物活性的人造骨、人工假体等硬骨组织和软骨组织替代材料以及骨修复辅助材料，如内固定装置、矫形器等。

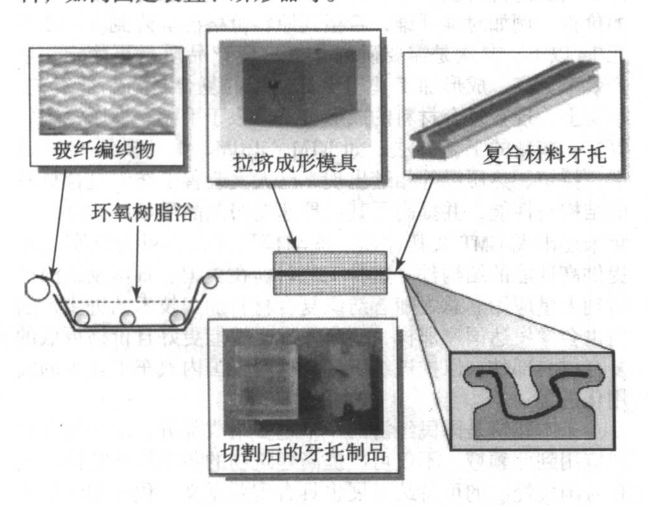


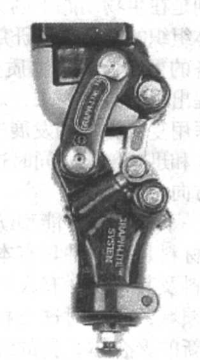
图4.5-12 人工牙齿托架的生产加工过程

碳材料是目前生物相容性最好的材料之一，并在全世界获得了广泛的临床应用。但由于传统碳材料的强度低且较脆，限制了它在生物医用材料领域的进一步应用。碳/碳复合材料是以碳纤维增强碳基体的新型复合材料，一方面继承了碳材料固有的生物相容性，另一方面又具有纤维增强复合材料的高强度与高韧性特点。它的出现解决了传统碳材料的强度与韧性问题，是一种极有潜力的新型生物医用材料。

Adams等研究了碳/碳复合材料用于鼠股骨的情况，结果表明碳/碳复合材料具有极优异的硬组织相容性，骨皮层组织对它可很快适应，在碳/碳复合材料与骨之间没有形成任何过渡软组织层，也没有出现任何炎症反应。通过与金属钛的植入体进行对比发现，碳/碳复合材料与骨的界面剪切强度明显大于钛－骨的界面强度；另外，钛植入体周围的骨组织产生了一些负效应，而在碳/碳植入体周围则没有，反映了碳/碳材料与骨组织间具有良好的亲和性。经显微分析可观察到骨组织与碳/碳的凹凸表面结合得很紧密，并有骨组织向碳/碳表面沟槽生长的现象。

生物组织对碳材料优良的响应特性还赋予碳/碳材料一些独特的生物相容能力：用一端暴露在外的碳/碳棒插入软体组织后，会发现皮肤可沿伸出的碳/碳棒向外生长，而且软组织紧紧地黏附在材料表面，在碳/碳与软组织间会形成很强的结合作用。如果采用金属棒，如不锈钢或铬－钴合金棒进行同样的实验，则在金属表面会形成一层纤维膜，将组织环境与金属植入体隔离，也不会出现皮肤向外生长的现象。皮肤延伸现象的出现可归结碳材料与软组织内在的亲和作用及软组织向材料表面孔隙的长入。利用碳/碳复合材料的这一特性，可培育活组织，使皮肤向前延伸，以固定普通类型植入体，这对于碳/碳复合材料在骨修复与骨替代方面的应用是十分重要的。

近年来临床研究发现，由金属材料制备的人工假体发生松动、下沉或折断的病例很多。除由于材料腐蚀引起的摩擦磨损因素之外，其根本原因是人体骨头的弹性模量（1～30 GPa）和金属的弹性模量（100～200 GPa）不匹配，导致假体周围的骨质疏松与不稳定。金属假体的表面处理，虽然在一定程度上解决了假体与骨组织的界面结合问题，但并没有从根本上解决与骨头刚性不匹配的问题。另一方面，假体的弹性模量也不能过低，否则刚性小而易变形，使组织界面处发生局部萎缩，不利于愈合，所以要尽量使植入材料的模量与骨匹配。解决这一问题的根本出路是在保证生物相容性的前提下，寻求模量与人骨模量接近的假体材料。鉴于纺织复合材料可以通过人为设计实现人工假体材料所需要的高强度、低模量，因此被认为是可承受较高载荷的、最具潜力的人工假体材料。目前在德美日等国，已出现了使用碳纤维及其织物增强复合材料制作大腿假肢软性接受腔的体重支撑框架。此外一些假肢制造公司还研制出膝关节、踝关节以及胸－腰－骶歪扭部矫形器和臀－膝－踝关节矫形器等（部分产品如图4.5-13所示），并已行销欧亚及美洲等。



德林公司的碳纤维膝关节

德林公司的碳纤维髋关节

美国FLEX FOOT公司的碳纤维小腿

图4.5-13 人工假体产品实例

纺织预型件还可以作为骨组织理想的支架材料。日本Takiron公司Shikinami等的研究表明，将三维机织结构支架植入兔股骨组织患处，利用支架表面的生物活性，在2～4周支架周围的骨组织细胞开始进入支架的空隙，在4～8周骨组织在支架内部大面积生长，整个支架形成复合材料并开始硬化，并形成骨组织。荷兰的研究人员分析了3D碳/碳复合材料作为骨修复材料的潜力，认为这种结构提供了很好的结构和力学性能的可设计性，同时可以通过对纤维的表面改性和处理使其具有很好的生物相容性和表面粘接性能，因此比现有的骨修复材料都更接近于人体的骨骼。

人工韧带也称人造筋腱，系指为修复伤残韧带而制作的人工假体。最早的人工韧带是由Jenkins等完成的。他们首先在胫骨与股骨上钻孔，在孔内穿入四根编在一起的长丝丝束，在关节中保持着其可调的准确的移动量，再将纤维丝束与通孔连接与固定起来。人工韧带植入人体后将与人体血液和组织等接触，故要求材料和人体组织的相容性要好、材料的拉伸强度、耐疲劳性要高，此外对材料的多孔性和挠曲性也有一定要求。目前人工韧带所用纤维材料主要为亲水性

好、化学性能稳定、力学性能和化学官能度均良好的聚四氟乙烯、聚氨酯和碳纤维等。这些纤维经机织、针织或编织加工成形后外涂硅材料而制成有利于固定的特殊条带结构，以替代人体韧带。图 4.5-14 所示为人造韧带设计的一个实例，它由多股聚四氟乙烯纤维编织构成，分为两部分，用聚四氟乙烯聚合物可调螺旋结构连接，手术中能在与骨体固定后进行松紧度调节。动物实验表明，在使用碳纤维人工韧带的情况下，新的组织从人工韧带的端部向中央生长。修补的最后阶段显示碳纤维逐渐向淋巴结移动，而新的跟腱要比原先的稍大些。

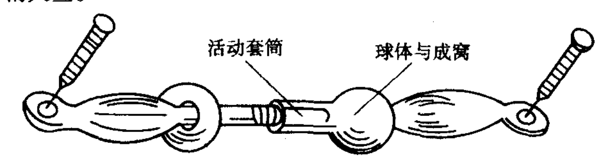


图 4.5-14　人工韧带组装结构

6　纺织复合材料的应用前景

如果按产品产值计算，航空航天业无疑是复合材料最大的应用领域。航空航天飞行器对结构件的要求往往极为苛刻，因此对复合材料的强度、刚度、抗疲劳等性能的提高及制品的减重效果就更加重视，此外某些军用航空材料还要满足诸如透波、隐身等功能性要求。在目前情况下，只有纺织复合材料能够达到上述要求。在过去的几十年中，纺织复合材料在航空航天领域的应用迅速发展，取得了巨大的技术进步。为说明这些已取得的成就，图 4.5-15 为 1970 ~ 1990 年间航空工业中单机复合材料用量的增长情况。

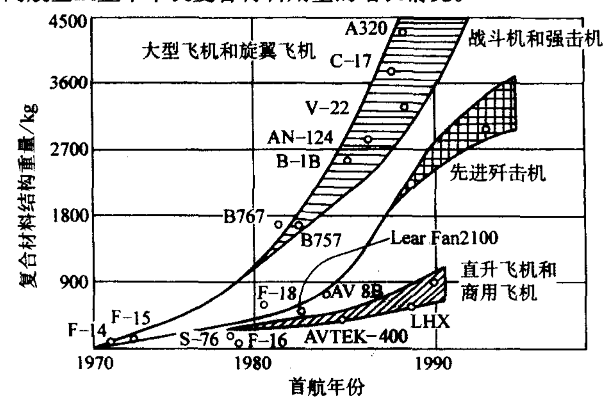


图 4.5-15　飞机生产中采用纺织复合材料的情况

进入 20 世纪 90 年代后，纺织复合材料在航空航天领域的应用依然呈现稳定发展态势。然而随着东西方冷战的结束，有迹象表明在航空航天、军事领域内有关纺织复合材料的政府投入和研究工作正日益减少，从而使其他一些民用工业，如交通运输和建筑业等，正在成为纺织复合材料发展的最大潜在应用领域。纺织复合材料率先在航空航天领域的应用，对其他领域的应用起着启迪、示范与促进作用。由于能够反映纺织复合材料性能的详细资料和基本数据绝大多数源于航空航天领域，表明人们在这方面取得的成果是卓有成效的，这就为纺织复合材料扩大应用领域奠定了良好技术基础。目前阻碍纺织复合材料扩大应用领域的主要因素是生产与投资成本过高、用户认可的规格品种不全以及制造技术相对不够成熟等，因此，如能在低成本制造技术方面取得突破，纺织复合材料将极有希望成为这些民用领域产品性能提高和升级换代的关键材料。

在国内，将纺织复合材料应用于汽车工业起步较晚，有许多问题尚待解决。目前应首先设法降低高性能纤维原材料的价格，例如对碳纤维，希望其原料价格能够降到 8 ~ 12 美元/kg 以下；其次是需要研究开发出使产品质量更稳定、生产效率更高、成形加工费用更低的新的复合材料制造工艺。事实上，现在复合材料的成形已不再限于手糊、模压、缠绕等。一些新的工艺方法，如 RTM、RRIM、滚动模压 SMC 成形、拉挤、热压罐等相继出现，已大大改善了纺织复合材料的结构与性能，并提高了其成形速度与制品质量。此外，近年来还出现 GMT 及其冲压、流动模压工艺，可为汽车工业提供高性能的结构件。这种工艺目前在美国、日本及欧洲已得到大量应用。总之随着纺织复合材料加工技术的进步，国内也会像发达国家那样，不断开发出性能更好且价格更低的复合材料部件，以推进纺织复合材料在国内汽车工业中的实用化进程。

土木建筑是国民经济的一个重要组成部分。纺织复合材料应用到此领域，不仅可以提高建筑物的各项性能指标，而且对国民经济的可持续发展也具有重要意义。预计纺织复合材料在建筑膜结构、纤维增强水泥以及建筑补强等在土木工程中将会大有作为。以碳纤维补强为例，过去因碳纤维价格高、产量少，在航空航天以外的领域应用有一定难度。但近年来碳纤维的应用越来广泛，纤维的价格也在不断降低。因此在综合考虑了材料成本、施工成本以及使用成本后，与传统方式相比两者就比较相近了。随着高性能纤维材料价格的进一步降低，将会有更多的纺织复合材料在土木建筑工程中得到推广与应用。

生物医用纺织复合材料目前尚处于初始研究阶段，但其应用前景是不言而喻的。这种新型材料具有两个明显的特征，一是具有生理活性的生物复合材料，二是力求人体组织和器官的完全再生和修复。生物医用复合材料的潜力很大，已引起科技界和产业界的广泛关注，并形成了以下一些热点：①生物活性医用复合材料的研制；②改善生物医用复合材料的韧性、断裂形变或改善其生物相容性的研究；③新型生物医用复合材料的生物化学性质，特别是在生物动态下的力学性能研究；④生物医用复合材料与活体组织的复合杂化研究等。进入 21 世纪，随着科技的进步，经济的繁荣，人类物质生活水平不断的提高，人们对健康和舒适提出了更高的要求，对生命的价值也日加重视。这些都为生物医用复合材料的发展提供了坚实的基础，也必将促使其不断壮大和迅速增长，同时这也将是纺织复合材料新用途的一个发展方向。

这里还要强调一下机敏或智能型纺织复合材料的发展前景。机敏或智能型材料是指一种具有本能感知、调控和执行能力的纺织复合材料及其系统。有人预计在未来的航空航天以及军事等高科技领域，将会对这类材料提出更高要求。这会促进人们去开发新的聚合体、新的纤维、新的纺织结构以及新的复合成形技术。目前人们对机敏或智能型纺织复合材料的研究正方兴未艾。一些在自然界中已经存在的智能型复合材料正在被挖掘与分析，另一些人造机敏或智能型纺织复合材料则正在被构思与开发，其中有部分材料已逐渐变为现实，大量成果正在从实验室向实用化方向发展，其应用范围已涉及航空航天、土木工程、船舶制造、海上陆架、汽车工程、服装工程及医学工程等许多领域。展望未来，机敏或智能型纺织复合材料的应用前景无限广阔。

编写：易洪雷（东华大学）

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

参考文献

1 Addis S R. A Bias Yarn Assembly Forming Device. International Patent WO 96/06213, 29 February, 1996

2 S. 阿达纳主编. 威灵顿产业用纺织品手册. 徐朴, 叶奕梁, 童步章译. 北京: 中国纺织出版社, 2000

3 Anahara M, Yasui Y and Omori H. Three - dimensional Textile and Method of Producing the Three - dimensional Textile. European Patent 0 - 426 - 878 - A1, 15 May, 1991

4 Bergsma O K and Huisman J. Deep Drawing of Fabric Reinforced Thermoplastics. In: Computer Aided Design in Composite Material Technology. Ed. Brebbia C A, De Wilde W P and Blain W R. Berlin: Springer Verlag. 1988. 323 ~ 334

5 Bilisik A, Mohamed M H. Multiaxial 3 - D Weaving Machine and Properties of Multiaxial 3 - D Woven Carbon/epoxy Composites. Proceedings of American Society of Composites, 11 ~ 14 April, 1994

6 Bruno P S, Keith D O and Vicario A A. Automatically Woven Three Dimensional Composite Structures. SAMPE Quarterly, 1986, 17 (4): 10 ~ 16

7 Byun J H, Whitney T J, Du G W and Chou T W. Analytical Characterization of Two - step Braided Composites. Journal of Composite Materials, 1991, 25: 1599 ~ 1618

8 Byun J H and Chou T W. Process - microstructure Relationships of 2 - step and 4 - step Braided Composites. Composites Science and Technology, 1996, 56: 235 ~ 251

9 Chen L, Tao X M and Choy C L. On the Microstructure of Three - dimensional Braided Preforms. Composites Science and Technology, 1999, 59 (3): 391 ~ 404

10 陈利, 李嘉禄, 李学明, 丘冠雄. 三维方形编织预制件的纤维编织结构. 复合材料学报, 2000, 17 (3): 1 ~ 5

11 Chou T W and Ko F K. Textile Structural Composites. New York: Elsevier, 1989

12 Cox B N and Dadkhah M S. The Macroscopic Elasticity of 3D Woven Composites. Journal of Composite Materials, 1995, 29: 785 ~ 819

13 Cox B N, Flanagan G. Handbook of Analytical Methods for Textile Composites. NASA CR 4750, March 1997

14 Curiskis J I, Durie A, Nicolaidis A, et al. Developments in Multiaxial Weaving for Advanced Composites. In: Scott M L Ed, Proceedings of the 11th International Conference on Composite Materials, Vol. 5 - Textile Composites and Characterisation. Gold Coast, Queensland, Australia, 14 ~ 18th July, 1997

15 道德锟, 吴以心, 李兴国编著. 立体织物与复合材料. 上海: 中国纺织大学出版社, 1998

16 Delbrey J. Database of Mechanical Properties for Textile Composites. NASA CR - 4747, August 1996

17 Dexter H B. Development of Textile Reinforced Composites for Aircraft Structures. The Proceedings of 4th International Symposium for Textile Composites, Kyoto, Japan, October 12 ~ 14, 1998

18 丁辛, 易洪雷. 三维机织几何结构的数值表征. 东华大学学报, 2003, 29 (3): 15 ~ 19

19 丁辛, 易洪雷. 三维机织结构的几何模型. 复合材料学报, 2003, 20 (5): 108 ~ 113

20 Dow M B and Dexter H B. Development of Stitched, Braided and Woven Composite Structures in the ACT Program and at Langley Research Center (1985 to 1997): Summary and Bibliography. NASA TP 97 - 206234, November 1997

21 Dorey G. Damage Tolerance and Damage Assessment in Advanced Composites. In: Advanced Composite Composites. Ed. Partridge I K. Amsterdam: Elservier. 1989.369 ~ 398

22 Du G W and Ko F K. Analysis of Multiaxial Warp - knit Preforms for Composite Reinforcement. Composites Science and Technology, 1996, 56: 253 ~ 260

23 Du G W, Chou T W and Popper P. Analysis of Three - dimensional Textile Preforms for Multi - directional Composites. Journal of Materials Science, 1991, 26: 3438 ~ 3448

24 Du G W ang Ko F K. Analysis and Design of 2 - D Braided Performs for Composite Reinforcement. Proceedings of the 9th International Conference on Composite Materials (ICCM/9), Vols. V and IV. Composites Design, 1993.532 ~ 541

25 Evans R G. Method, Machine and Diagonal Pattern Fabric for Three - dimensional Flat Panel Fabric. US Patent 5791384, 11 August, 1998

26 Farley G L. Method and Apparatus for Weaving a Woven Angle Ply Fabric. US Patent 5224519, 6 July, 1993

27 Fujihara K, Teo K Gopal R, et al. Fibrous Composite Materials in Dentistry and Orthopaedics: Review and Applications. Composites Science and Technology, 2004, 64: 775 ~ 788

28 Fujita A, Hamada H and Maekawa Z. Tensile Properties of Carbon Fiber Triaxial Woven Fabric Composites. Journal of Composite Materials, 1993, 27: 1428 ~ 1442

29 Hamada H, Ramakrishna S and Huang Z M. Knitted Fabric Composites. In: 3 - D Textile Reinforcements in Composite Materials. Ed. Miravete A. Cambridge: Woodhead. 1999. 180 ~ 216

30 韩其睿, 李嘉禄, 李学明. 复合材料三维编织结构的单元体模型. 复合材料学报, 1996, 13 (3): 76 ~ 80

31 Hearle J W S, Grosberg P and Backer S. Structural Mechanics of Fibers, Yarns, and Fabrics. New York: John Wiley & Sons. 1969

32 Heisey F L and Haller K D. Fitting Woven Fabric to Surfaces in Three Dimensions. Journal of the Textile Institute, 1988, 79 (2): 250 ~ 263

33 Hill R. Theory of Mechanical Properties of Fiber - strengthen Materials. Part I: Elastic Behavior. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1964, 12: 199 ~ 212

34 Hill R. Theory of Mechanical Properties of Fiber - strengthen Materials. Part II: Inelastic Behavior. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1964, 12: 213 ~ 218

35 Hill R. Theory of Mechanical Properties of Fiber - strengthen Materials: Part III: Self - consistent Model. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1965, 13: 189 ~ 198

36 Huang Z.M and Ramakrishna S. Micromechanical Modeling Approaches for the Stiffness and Strength of Knitted Fabric Composites: A Review and Comparative Study. Composites Part A, 2000, 31: 479 ~ 501

37 Huang Z.M. The Mechanical Properties of Composites Rein-

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

forced with Woven and Braided Fabrics. Composites Science and Technology, 2000, 60: 479～498

38 Huang Z.M and Ramakrishna S. Modeling Inelastic and Strength Properties of Textile Laminates: A Unified Approach. Composites Science and Technology, 2003, 63: 445～466

39 黄故主编. 现代纺织复合材料. 北京: 中国纺织出版社, 2000

40 Ishikawa T and Chou T W. Elastic Behavior of Woven Hybrid Composites. Journal of Composite Materials, 1982, 16: 2～19

41 Ishikawa T and Chou T W. Stiffness and Strength Behaviour of Woven Fabric Composites. Journal of Material Science, 1982, 17: 3211～3220

42 Ishikawa T and Chou T W. One－dimensional Micromechanical Analysis of Woven Fabric Composites, AIAA Journal, 1983, 21: 1714～1721

43 Ishikawa T and Chou T W. Nonlinear Behavior of Woven Fabric Composites, Journal of Composite Materials, 1983, 17: 399～413

44 Ishikawa T, Matsushima M and Hayashi Y. Experimental Confirmation of the Theory of Elastic Moduli of Fabric Composites. Journal of Composite Materials, 1985, 19: 443～458

45 Kamiya R, Cheeseman B A, Popper P, et al, Some Recent Advances in the Fabrication and Design of Three－dimensional Textile Preforms: A Review. Composites Science and Technology, 2000, 60: 33～47

46 Ko F F and Du D G. Processing of Textile Preforms. In: Advanced Composites Manufacturing. Ed. Gutowski T G. New York. John Wiley & Sons. 1997.157～205

47 Kostar T D and Chou T W. A Methodology for Cartesian Braiding of Three－dimensional Shapes and Special Structures. Journal of Materials Science, 2002, 37: 2811～2824

48 Kuo W S. Topology of Three－dimensionally Braided Fabrics Using Pultruded Rods as Axial Reinforcements. Textile Research Journal, 1997, 67: 623～634

49 Leong K H, Ramakrishna S, Huang Z M, et al. The Potential of Knitting for Engineering Composites: A Review. Composites: Part A, 2000, 31: 197～220

50 李嘉禄, 刘谦. 三维编织复合材料中纤维束横截面形状的研究. 复合材料学报, 2001, 18 (2): 9～13

51 李嘉禄, 孙颖. 二步法方形三维编织复合材料的细观结构. 复合材料学报, 2002, 19 (4): 69～75

52 李嘉禄, 孙颖. 二步法方形三维编织预制件编织结构参数与工艺参数. 复合材料学报, 2003, 20 (2): 81～87

53 Li W, Hammad M and El－Shiekh A. Structural Analysis of 3－D Braided Preforms for Composites. Part I: The Four－step Preforms. Journal of the Textile Institute, 1990, 81 (4): 491～514

54 Li W, Hammad M and El－Shiekh A. Structural Analysis of 3－D Braided Preforms for Composites. Part II: The Two－step Preforms. Journal of the Textile Institute, 1990, 81 (4): 515～537

55 卢子兴, 杨振宇, 李仲平. 三维编织复合材料力学行为研究进展, 复合材料学报, 2004, 21 (2): 1～7

56 McAllister L E. Multidirectional Carbon－Carbon Composites. In: Kelly A and Mileiko S T Eds, Handbook of Composites, Vol. 4 － Fabrication of Composites. Elsevier Science Publisher, New York, 1983

57 Mouritz A P, Bannister M K, Falzon P J, et al. Review of Applications for Advanced Three－dimensional Fibre Textile Composites. Composites, Part A 1999, 30A: 1445～1461

58 Naik N K and Shembekar P S. Elastic Behaviour of Woven Fabric Composites: I. Lamina Analysis. Journal of Composite Materials, 1992, 26: 2196～2225

59 Naik N K and Shembekar P S. Elastic Behavior of Woven Fabric Composites. II: Laminate Design. Journal of Composite Materials, 1992, 26: 2523～2524

60 Naik N K and Ganesh V K. Prediction of On－axes Elastic Properties of Plain Weave Fabric Composites, Composites Science and Technology, 1992, 45: 135～152

61 Naik N K. Woven Fabric Composites. Technomic, Lancaster, PA, USA, 1994

62 Ning Q G and Chou T W. Closed－form Solutions of the In－plane Effective Thermal Conductivities of Woven－fabric Composites. Composites Science and Technology, 1995, 55: 41～48

63 庞宝君, 杜善义, 韩杰才等. 三维四向编织碳/环氧复合材料实验研究, 复合材料学报, 1999, 16 (4): 136～141

64 庞宝君, 杜善义, 韩杰才等. 三维多向编织复合材料非线性本构行为的细观数值模拟, 复合材料学报, 2000, 17 (1): 98～102

65 Pochiraju K, Chou T W. Thee－dimensionally Woven and Braided Composites. I. A Model for Anisotropic Stiffness Prediction. Polymer Composites, 1999, 20 (4): 565～580

66 Poe C C, Dexter H B and Raju I S. A Review of the NASA Textile Composites Research. The Proceedings of 38th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference and Exhibit Adaptive Structures Forum, Kissimmee, FL, April 7～10, 1997

67 邱冠雄. 间隔织物在纺织复合材料中的应用. 针织工业, 1998, 4: 28～32

68 Ramakrishna S. Characterization and Modeling of Tensile Properties of Plain Knitted Fabric Reinforced Composites. Composites Science and Technology, 1997, 57 (1): 1～22

69 Robertson R E, Hsiue E S, Sickafus E N and Yeh G S Y. Fiber Rearrangements During the Molding of Continuous Fiber Composites. I. Flat Cloth to Hemisphere. Polymer Composites, 1981, 2: 126～131

70 Robertson R E, Hsiue E S, Sickafus E N and Yeh G S Y. Fiber Rearrangements During the Molding of Continuous Fiber Composites. II. Flat Cloth to a Rounded Cone. Polymer Composites, 1984, 5: 191～197

71 Ruan X P and Chou T W. Experimental and Theoretical Studies of the Elastic Behavior of Knitted－fabric Composites. Composites Science and Technology, 1996, 56: 1391～1403

72 Ruzand J M, Guenot G. Multiaxial Three－dimensional Fabric and Process for its Manufacture. International Patent WO 94/20658, 15 September, 1994

73 Shembekar P S, Naik N K. Elastic Behavior of Woven Fabric Composites: II. Laminate Analysis. Journal of Composite Materials, 1992, 26: 2226～2246

74 宋广礼, 韦艳华, 吴嘉云. 玻璃纤维纬编间隔织物的编织与结构研究. 纺织学报, 2002, 23 (4): 14～16

75 Sun H Y and Qiao X. Prediction of the Mechanical Properties of 3－dimensional Braided Composites, Composites Science and Technology, 1997, 57: 623～629

76 Tan P, Tong L and Steven G P. Modelling for Predicting the Mechanical Porperties of Textile Composites. Composites, Part A 1997, 28A: 903～922

77 Tan P, Tong L and Steven G P. A Three－dimensional Modeling Technique for Predicting the Linear Elastic Properties of Open－packing Woven Fabric Unit Cell. Composite Structures, 1997, 38: 261～271

78 Tan P, Tong L and Steven G P. Modelling Approaches for 3D Orthogonal Woven Composites. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 1998, 17: 545～577

79 陶肖明，冼杏娟，高冠勋．纺织结构复合材料．北京：科学出版社，2001

80 Tong L, Mouritz A P and Bannister M K. 3D Fibre Reinforced Polymer Composites. Oxford: Elsevier. 2002.3～4

81 Van der Weeen F. Algorithms for Draping Fabrics on Double－curved Surfaces. International Journal for Numeric Mathematic Engineering, 1991, 31: 1415～1426

82 Van West B P, Pipes R B and Keefe M. A Simulation of the Draping of Bidirectional Fabrics over Arbitrary Surfaces. Journal of the Textile Institute, 1990, 81 (4): 448～460

83 Vandeurzen Ph, Ivens J and Verpoest I. A Three－dimensional Micromechanical Analysis of Woven－fabric Composites: I. Geometric Analysis. Composites Science and Technology, 1996, 56: 1303～1315

84 王勃生，孙福玉，孟庆恩．第三代生物医学材料的研究与开发．材料科学与工程，1994, 12 (1): 1～4

85 王善元，张汝光等．纤维增强复合材料．上海：中国纺织大学出版社，1998

86 王兴业，肖加余，唐羽章等．复合材料力学分析与设计．长沙：国防科技大学出版社，1999

87 沃丁柱主编．复合材料大全．北京：化学工业出版社，2000

88 吴学东，丁辛．热塑性树脂基纺织结构型复合材料．玻璃钢/复合材料，1996, 6: 34～39

89 修英姝，陈利，李嘉禄．三维编织复合材料制件的细观单胞元分析，复合材料学报，2003, 20 (4): 63～66

90 燕瑛，成传贤．基于细观结构的三维机织复合材料弹性性能的分析，航空学报，1999, 20 (4): 289～293

91 杨爱玉，王者辉．NOVOLTEX 碳/碳复合材料—固体火箭发动机喷管材料的最佳选择．宇航材料工艺，1996, 6: 49～55

92 杨桂，敖大新，张志勇等．编织结构复合材料的制作、工艺及工业实践．北京：科学出版社，1999

93 杨连贺，邱冠雄，黄故．任意结构三维机织复合材料弹性性能的计算机模拟，复合材料学报，2000, 17 (2): 79～83

94 Yang J M, Ma C L and Chou T W. Fiber Inclination Model of Three－dimensional Textile Structural Composites, Journal of Composite Materials, 1986, 20 (9): 472～484

95 Yasui Y, Anahara M and Omori H. Three－dimensional Fabric and Method for Making the Same. United States Patent 5091246, 25 February, 1992

96 Yasui Y, Anahara M, Hori F, et al. Method of Producing Fabric Reinforcing Matrix for Composites. United States Patent 5327621, 12 July, 1994

97 Yasui Y, Hori F, Amano M, et al. Method and Apparatus for Production of Three－dimensional Fabric. United States Patent 5772821, 30 June, 1998

98 易洪雷，丁辛．树脂基复合材料预制基材的制备技术．中国塑料，1997, 11 (4): 40～47

99 易洪雷，丁辛．三维纺织预型件的生产技术．纤维复合材料，1999, 16 (3): 31～33

100 易洪雷，叶伟，王利红等．管状机织预型件的结构设计与织造技术．纺织学报，2002, 23 (3): 7～8

101 易洪雷，丁辛．三维机织复合材料的弹性性能预报模型，力学学报，2003, 35 (5): 569～577

102 赵展谊主编．针织工艺概论．北京：中国纺织出版社，1998

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

第5篇

复合材料界面

主　编　黄玉东

编　写　黄玉东　耿　林　成来飞

审　稿　中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

复合材料的综合性能不仅与增强相、基体相有关，更与两相间的界面有着重要的关系。界面（interface）是复合材料重要的微结构，它作为增强纤维与基体连接的“纽带”，对复合材料的物理、化学及力学性能有着至关重要的影响。

随着对界面认识的不断深入，发现复合材料界面是在热、化学及力学等环境下形成的体系，具有极为复杂的结构。例如纤维增强复合材料界面通常包括：①与增强纤维本体性能不同的纤维表面过渡区；②具有一定形貌及化学特性的纤维表面层；③纤维表面吸附层；④纤维表面上浆剂或涂层；⑤与本体基体性能不同的基体表面过渡区等众多层次。因此以上某一层次发生变化都将导致复合材料性能的改变。

通过在微观结构层次上的深入研究，发现复合材料界面附近的增强相和基体相由于在复合时复杂的物理和化学的原因，变得具有既不同于基体相又不同于增强相组分本体的复杂结构，同时发现这一结构和形态会对复合材料的宏观性能产生影响，所以界面附近这一个结构与性能发生变化的微区也可作为复合材料的一相，称为界面相（interphase）。因此确切地说，复合材料是由基体相、增强相和界面相组成。

在复合材料中，增强体材料（应用最多的是各种高性能纤维）的主要作用是承担载荷，对材料的力学性能起主要的贡献。基体材料（尤其是聚合物基体）的作用是将纤维黏结在一起，并赋予材料一定的刚性和几何形状。而界面相则起到在基体相与增强相间均匀地传递载荷并阻碍材料裂纹进一步扩展的作用。由此可见，界面对于复合材料实现其优异的性能起着十分重要的作用。同时，界面在复合材料中占的份额又十分巨大。例如，当直径为 10 μm 的玻璃纤维在复合材料中占 60%（体积分数）时，则在每 100 cm^3 的复合材料中就有 4×10^8 cm^2的界面。如果纤维直径再减小，则界面的面积就会更大，界面的重要性也随之增大。

鉴于界面对于复合材料的重要性，近年来逐渐形成了“复合材料界面科学与界面工程”这一专门学科，其主要内容包括界面化学反应、界面润湿现象、界面吸附和界面电现象，以及界面作用理论，界面设计应遵循的原则，分散相与连续相的表面性质，复合方式和加工条件对界面形成的影响，界面改性技术和界面改性剂的作用，界面表征及界面参数的确定，界面力学，界面结构与复合材料性能的关系等。

复合材料是个广义的范围，所涉及的界面问题也十分广泛。在当前阶段，界面研究主要还是围绕提高结构复合材料的力学性能或赋予其新的功能来开展的。归纳起来有以下内容，它们中的每一项均对复合材料的性能与设计有重要作用：

1）界面理论研究：例如润湿理论、化学键理论、吸附理论、静电作用理论、扩散理论、形变层理论、约束层理论等。

2）界面改性技术：例如对增强体（纤维或颗粒）和基体的表面改性技术、对基体材料的表面接枝、共混改性、防水、防雾、硬化等表面的加工技术等。

3）材料的复合方式和加工条件对界面相形成的影响。

4）新型界面改性剂、偶联剂的研制和应用。除当前应用较广的硅烷类、钛酸酯类偶联剂外，新开发出一类高分子型偶联剂对形成最佳界面层有重要作用。

5）界面层的组成、结构以及形态与复合材料性能的关系。当前，这方面的研究在复合材料界面研究中占有相当大的比例，例如界面层的设计与控制、界面结晶、界面脱粘等问题受到广泛的重视。

6）界面层及其性能的表征和参数测试技术。界面层是两种以上单一物质相互作用的产物，其成分、结构、形态和性能均与两本体相不同。另一方面构成复合材料的体系的变化，使复合材料的界面层更为复杂且多变，这给表征和测试技术带来很大难度。这些技术包括界面层的组成及价态分析，界面的形态、形貌表征，界面层厚度测定，界面能或黏合功测定，界面力学和残余应力测定等等。随着电子技术的发展，围绕界面研究的测试仪器大量出现，但总存在某些缺陷。因此时至今日，FT-IR、XPS、SEM 和 TEM、接触角法等仍是最常用的表面、界面表征手段。

本篇主要围绕聚合物基复合材料界面改性、界面控制、界面表征、界面微观结构与复合材料综合性能的联系，重点介绍树脂基复合材料界面的基本知识。

第 1 章　复合材料界面理论

复合材料界面理论研究是界面工程研究领域的重要组成部分。组成复合材料的两相中，一般总有一相以溶液或熔融的流动状态与另一相接触，然后经固化反应使两相结合在一起，形成复合材料。在这个过程中，两相间是以怎样的机理互相作用呢？这一直是人们所关心的问题。同时，在复合材料制备过程中，要制得具有一定性能的宏观复合材料，须通过宏观因素（增强体特性、基体特性、复合工艺等）的有效控制得到相应的界面微观结构和性能，进而实现复合材料特定的宏观性能。而宏观因素的有效控制必须建立在界面理论即界面增效机理的研究基础上，因此界面理论研究在复合材料界面工程领域中具有极为重要的理论和实际意义。

通过对复合材料的深入研究，人们已经提出了多种复合材料界面理论，形成了浸润理论、扩散理论、化学键理论、啮合理论、静电理论、弱边界层（WBL）理论等众多的界面理论，其中浸润理论、化学键理论、啮合理论的研究是现阶段界面理论研究的热点。以上每种理论都有一定的实验依据，能解释部分实验现象。但是，由于复合材料界面的复杂性，至今人们对界面的认识还很肤浅，还没有一种理论能完善地解释各种界面现象。随着科学的发展和界面表征技术的进步，人们必将更全面、更深入地认识界面现象，界面理论也将进一步发展和完善。

1　浸润理论

界面是指在两相接触的边界处，存在着部分性质上有明显变化的区域。根据两相物质聚集态的不同，界面共有 5 种，即固-气、液-气、固-液、液-液和固-固界面。习惯上把固-气、液-气的过渡区域称为表面，而把固-液、液-液、固-固的过渡区域称为界面。实际上两相之间并不存在截然的分界面，相与相之间是一个在结构、能量、组成等方面呈梯度变化的过渡区域，是一个存在一定厚度的准三维区域，因此就有了界面相或界面层的概念。

与复合材料关系最为密切的是固-液和固-固界面。在复合材料加工的初期，增强材料通常是固态的颗粒、各种高性能纤维或纤维制品（如丝束、纱线、织物、毡等），基体材料则为液态的树脂、金属等。经固化成形后，材料变成有一定形状、结构和机械强度的固体。

针对复合材料中常见的固-液界面问题，人们进行了广泛的研究，比较有代表性的是浸润理论，是 1963 年由 Zisman 提出的。浸润理论认为，浸润是形成界面的基本条件之一，两组分如能完全浸润，则树脂在高能表面的物理吸附所

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

提供的黏合强度可超过基体的内聚能。两相间的结合模式属于机械粘结与润湿吸附，如果基体液与增强材料的浸润性差，则接触面有限，如浸润良好，液相可以扩展到另一相表面的凹坑中，使两相接触面积增大，结合紧密，并能产生机械锚合作用。

按照浸润理论，界面的黏合强度受浸润作用的影响。浸润作用分别通过界面缺陷和断裂能影响界面的黏合强度。不完全的浸润会在界面处产生界面缺陷，从而降低黏合强度；良好的润湿可增加断裂能和黏合功，从而使黏合强度提高。

由于固体表面的粗糙和不均匀性以及空气的截留等原因，使得润湿时在界面形成许多微小的未浸润的孔穴，而孔穴的大小与铺展润湿密切相关，因此复合材料界面缺陷与润湿作用相关，材料界面的粘接性能受润湿作用的控制。在这方面通过大量的研究得到界面缺陷模型：

$$\lambda_{12} = \gamma_2 - \gamma_1 - \gamma_{12} \tag{5.1-1}$$

$$\sigma_f = \frac{k_m}{1-(\lambda_{12}/\gamma_2)} = \frac{k_m \gamma_2}{\gamma_1 + \gamma_{12}} \tag{5.1-2}$$

式中，γ_1 和 γ_2 分别为液相（相 1）和固相（相 2）的表面自由能；γ_{12} 为固液界面相的自由能；λ_{12} 为液相在固相上的铺展系数；k_m 为力学性质的函数；同时 $(1-\lambda_{12}/\gamma_2)^{-1}$ 或 $\frac{\gamma_2}{\gamma_1+\gamma_{12}}$ 称为润湿因子。

此模型直观地表明了润湿能力对黏合强度的影响。

润湿作用也可通过断裂能对界面黏合强度产生影响。所谓断裂能是黏合断裂时产生两个不同的表面所消耗的能量，其值为热力学功和塑性功之和：

$$G_a = (\gamma_{s1} + \gamma_{p1}) + (\gamma_{s2} + \gamma_{p2}) - \gamma_{12} \tag{5.1-3}$$

式中，G_a 为断裂能；γ_s 为新生成固体表面的自由能；γ_p 为单位面积的塑性功；γ_{12} 为相 1 和相 2 的界面张力。

上式亦可改写为：

$$G_a = W_a + \gamma_{p1} + \gamma_{p2} \tag{5.1-4}$$

式中，W_a 为黏合功。

由上式可知黏合强度（断裂能）随黏合功的增加而增加。

按照浸润的热力学基础，当液体浸润另一固体达到平衡时，固体表面张力（γ_s）、液体表面张力（γ_l）以及固液界面张力间（γ_{sl}）的关系可由 Young 方程表示为：

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos\theta \tag{5.1-5}$$

或

$$\cos\theta = (\gamma_s - \gamma_{sl})/\gamma_l \tag{5.1-6}$$

式中，θ 为固体和液体间的接触角。

Dupre 提出这些量与热力学黏结功 W_a 有如下关系，称为 Dupre 方程：

$$W_a = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl} \tag{5.1-7}$$

或

$$W_a = \gamma_l(1+\cos\theta) \tag{5.1-8}$$

实验事实表明，热力学黏合功最大时，界面黏合强度最高，液体对固体浸润性最佳。由 Dupre 方程可知，使基体对增强材料的接触角 θ 趋向于 0，才能得到最佳的界面黏结。在复合材料制造过程中努力降低二者间的接触角就是这个道理。

由 Dupre 方程还可发现，当固液界面张力间（γ_{sl}）越小时，热力学黏合功 W_a 越大，大量实验也已证明了这一点。因此在复合材料改性过程中应使 γ_{sl} 趋近于 0 或尽量减小，根据 Sell-Neumann 方程：

$$\gamma_{sl} = [(\gamma_s)^{1/2} - (\gamma_l)^{1/2}]^2/[1-0.015(\gamma_s\gamma_l)^{1/2}] \tag{5.1-9}$$

当 $\gamma_s = \gamma_l$ 时 $\gamma_{sl} = 0$，所以在改性过程中应设法使 γ_s 和 γ_l 相等或接近。目前被广泛采用的各种高性能纤维表面改性技术中，目的之一就是提高纤维的表面张力。

综合以上模型和分析，对界面强度的影响得到最佳浸润条件：极性相互匹配、表面张力相互匹配。

现阶段在纤维增强树脂基复合材料界面领域，关于润湿理论的研究主要集中在纤维表面能的研究方面。通过大量的研究发现纤维表面能与树脂基体表面张力的匹配是提高复合材料界面强度的关键，但是对于极性相互匹配对界面性能的影响规律的见解却存在一些争议。有些学者认为极性相互匹配对界面性能的提高是有利的，而有些学者却认为极性是否匹配对界面性能无太大的影响。由此可见浸润理论尚有些不完善之处，需进一步深入研究。

同时，人们也发现浸润性不是实现良好界面黏结的惟一条件，这是因为黏结是一个十分复杂的、受多种因素控制的过程，有时仅仅依靠浸润理论解释是不够的。比较典型的例子是玻璃纤维经硅烷偶联剂处理后对环氧树脂的浸润性变差，但界面黏结性却反而得到提高。

鉴于不能单凭浸润理论来解释所有的界面现象，人们又提出了其他的界面理论。

2 化学键理论

化学键理论是较早提出的一种界面理论，其核心思想是：两相之间形成的化学键是界面黏合强度的主要贡献者，而两相之间由于分子的相互作用——范德华力，以及表面凹凸不平而引起的绞合作用对界面黏合强度影响较弱。其理论依据为：化学键具有较高的能量（50～250 kcal/mol），足以阻止界面上分子的滑动，从而有效地增强了界面的黏结性能；而范德华力一般较弱（2.5～5 kcal/mol），不能有效阻止分子链在界面上的滑动，因此对界面黏合强度影响甚微；此外机械绞合作用因其作用机理为纯粹的机械作用，依靠两相接触面的摩擦力阻止相对滑动，其与化学键作用相比对界面黏合强度的贡献不大。

按照化学键理论，两相的表面应含有能相互发生化学反应的活性基团，通过官能团的反应以化学键形成界面。若两相之间不能直接进行化学反应，也可以通过偶联剂的媒介作用以化学键相结合（见图 5.1-1）。

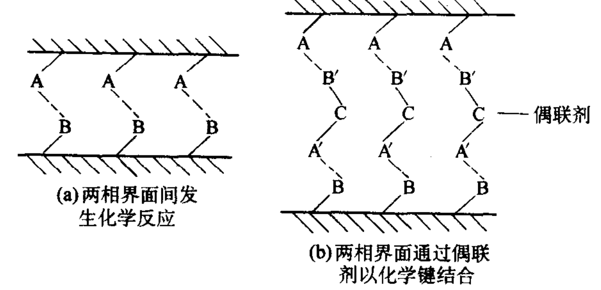


图 5.1-1 界面化学键作用

已经有一系列的事实证明了化学键理论的价值。其中最有代表性的就是硅烷偶联剂的使用，硅烷偶联剂的一端可与无机表面氧化物反应生成化学键，另一端可以与基体树脂发生化学键合作用，甚至可以参与树脂的固化反应，这样使基体与增强纤维间实现了界面的化学键结合，有效地提高了复合材料的性能。在碳纤维及有机纤维的表面处理过程中也要应用到化学键理论。各种氧化处理以及等离子体或辐照处理中，都希望在纤维表面产生—COOH、—OH、—C═O 等活泼的含氧基团或者活性自由基，提高与树脂基体的反应能力。

另外，界面间化学键合作用的存在除了能提高黏合强

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

度，还可以改善材料的抗腐蚀和耐湿热老化性能，这是该理论不可忽视的一方面作用。

现阶段各国研究人员主要从增强体表面官能团的种类、含量，及其与基体的反应性等不同的角度对化学键理论进行梁入的研究，发现对于相同的基体，增强体表面不同的官能团对界面强度的贡献是不同的，同时增强体表面官能团的含量并不是越多越好，而是存在着一个极限值，超过极限值后官能团的增加不再使界面强度增加。

虽然化学键理论是较早提出的一种界面理论，但它并不是十全十美的，有很多界面现象难以用化学键理论做出另人满意的解释，而且该理论从其提出至今也一直存在一些争议。

有些偶联剂不含能与基体树脂起反应的基团，却有较好的处理效果。按照化学键理论，基体与增强材料间的偶联剂只要是单分子层就可以了，但实际上增强纤维表面的偶联剂并不是单分子层结构，而是有多层结构。另外，对于复合材料界面处存在的热应力等问题，该理论也不能做出合理的解释。

在两相的界面处形成的化学键虽然强度比范德华力要高很多，但是在界面中存在的仍然是范德华力。化学键的形成要求界面分子要达到一定近的距离，而且必须满足一定的量子化学条件，因此总地来说，化学键的数量是有限的，比次价键的数目要少得多。在进行材料界面研究的过程中，应考虑到各种力的贡献和作用，不能强调一方面而忽略其他方面。也有人提出，化学键作用不应仅仅指界面处的共价键作用，而应该指的是广义的化学键作用，这其中应包括氢键、广义的酸碱作用等。

对于以上问题和争议，各国的研究人员至今尚未取得一致性的结论。

3　界面应力理论

如前所述，复合材料中的界面相起到在基体相与增强相间均匀地传递载荷并阻碍材料裂纹进一步扩展的作用。因此进行复合材料界面处的应力状态控制的研究，并探索消除界面残余应力的方法，是近年来研究的热点。

复合材料界面的控制是通过界面黏合状态、界面层特性的调整及控制以使复合材料达到最佳的综合（如强度、韧性等方面）性能。实际上，界面黏合强度的改善与引入所需的界面层常常是在界面的控制过程中同时实现的。复合材料界面控制方面的研究虽然已经进行一段时间，但是正式列出这样的研究课题则是最近十年的事。

黏合适度的界面，可以通过一系列纤维表面处理技术得以实现。在通常情况下，界面结合强度的提高，增加了载荷从基体向纤维的传递能力，但都是以损失材料的冲击韧性作为代价。目前普遍采用的方法是适当减小界面黏合强度来达到强韧综合的目的，但是复合材料黏合强度降低将导致材料分层或者纤维从基体中严重拔出。最佳的衡量复合材料力学性能的标准是当材料受力发生开裂时，这一裂纹能转为很大区域内的众多微裂纹而不是产生进一步界面脱粘，这时的复合材料具有最大断裂能和一定的强度。

但是，孤立地将界面认为是零厚度的二维面，仅考虑该面两侧的黏接问题是远远不够的。我们都知道界面是具有一定厚度的、存在于增强纤维与树脂基体之间的过渡区，所以还必须深入到该界面层本身究竟需要什么样的性质，通过该界面相行为特征的调整，来控制复合材料的性能。

3.1　消除界面残余应力

热膨胀系数的不同、环境温度的变化是多组分材料存在热残余应力的根本原因。高性能树脂基复合材料多半高温固化成形，成形温度与使用温度有很大差别；另外，增强纤维与基体间热膨胀系数也存在很大差异，如碳纤维纵向膨胀系数为 $0.5\times10^{-6}/℃$，环氧树脂为 $(55\sim70)\times10^{-6}/℃$，两者相差近百倍。因此，高性能树脂基复合材料在界面处必然存在热残余应力。残余应力的大小可以由下式计算得到：

$$\sigma = \frac{E_f E_m V_2}{E_f V_f + E_m V_m}(\alpha_f - \alpha_m)(T_0 - T) \quad (5.2\text{-}10)$$

式中，T 为固化温度；V 为体积分数；E 为弹性模量；α 为热膨胀系数；E_f、E_m 分别表示复合材料的增强纤维和基体树脂。

除了热残余应力以外，树脂基复合材料中还存在树脂固化残余应力。如环氧、酚醛、不饱和聚酯、聚酰亚胺等树脂，在固化过程中都伴随着体积收缩。由于纤维具有较高的模量，树脂基体的固化收缩会在材料内部形成很大的固化收缩应力，这种应力将导致材料过早的脱粘破坏或脆性断裂。

根据能量最低原理，存在于复合材料界面处的残余应力时刻都有要释放的趋势。当界面应力大于基体的屈服强度时，界面应力就以基体的塑性变形被松弛掉。例如对于界面处的固化应力而言，树脂基体在固化的初始阶段基体处于液态或黏流态，界面应力在形成的同时就完全松弛了。随着固化过程的进行，基体转变为高弹态，固化收缩将由高弹形变和普弹形变共同补偿。如果交联度或结晶度较高，则要保持相当长的时间才会松弛已形成的界面应力。如果基体进入玻璃态后，还远离固化终点时，不仅固化收缩会形成巨大的内应力，而且形成的内应力长久无法得到松弛。材料在使用过程中，界面应力和外界应力共同作用就会在材料薄弱部分产生局部裂纹，大量局部裂纹的张开松弛了一部分界面应力。当材料本身不能抵抗界面应力作用时，界面应力就要以材料失稳或破坏得到松弛。在线弹性假设下计算 Kevlar－49/环氧复合材料中残余应力发现该应力远远超过材料的横向强度，并且残余应力的松弛是相当小的。所以必须人为调整和控制界面处的残余应力。

消除界面残余应力最有效的方法是引人膨胀单体，对于环氧树脂复合材料，引入固化膨胀单体，双螺环化合物 Spiro Ortho Carbonates（SOC）：

$$\mathrm{R}\begin{matrix}\diagup \mathrm{CH_2-O}\diagdown \quad \diagup \mathrm{O-CH_2}\diagdown \\ \mathrm{C} \\ \diagdown \mathrm{CH_2-O}\diagup \quad \diagdown \mathrm{O-CH_2}\diagup\end{matrix}\mathrm{R}$$

将它与环氧树脂制成共聚物，可有效地控制树脂的固化收缩，使复合材料的综合性能得以提高。将可控收缩或膨胀的树脂作为界面层，研究由于固化在界面上产生不同的应力情况对整体复合材料的影响，结果发现在邻近不收缩不膨胀的应力状态下，复合材料的抗冲击性能有大幅度的提高，而拉伸强度亦有一定的提高。

一般 SOC 与纤维表面处理剂共同作用时，效果更好。将由聚合时体积膨胀的单体和环氧树脂组成的共聚物涂于经过改性处理的玻璃纤维表面，形成固化不收缩界面层，大大消除了因树脂固化时体积收缩在界面上产生的残余应力，使玻璃纤维/Epoxy 复合材料力学性能进一步提高。

膨胀单体与环氧树脂共聚后的体积膨胀，尤其是在环氧树脂基体凝胶化以后的体积膨胀对减缓和消除树脂固化收缩才是有效的。图 5.1-2、图 5.1-3 分别为 T-300 碳纤维/环氧复合材料的层间剪切强度及冲击韧性随着膨胀单体在环氧树脂基体中含量的变化曲线。由于适量膨胀单体的引入使碳纤维复合材料中因纤维和基体热膨胀系数失配而在界面处产生的热残余应力，以及因环氧树脂基体固化收缩而在界面处产生的固化残余应力得以减缓，进而使得复合材料的层间剪切强度有所提高，而冲击韧性可提高 200% 以上。复合材料冲击韧性的提高，微观上是由于材料内部残余应力状况的改善，即界面应力在临近不收缩、不膨胀时，使得在纤维与树脂基

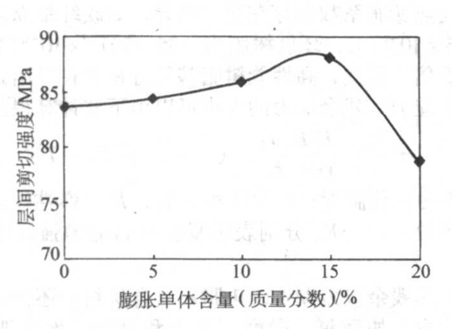


图 5.1-2　碳纤维/环氧复合材料层间剪切强度与膨胀单体含量的关系

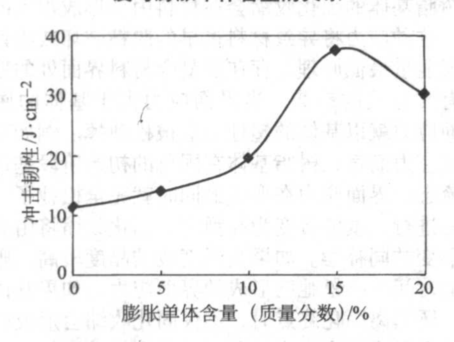


图 5.1-3　碳纤维/环氧复合材料冲击韧性与膨胀单体含量的关系

体界面结合完好的前提下，树脂基体产生的大量微裂纹，并且发生很大的形变，由表面能和形变能吸收了大量的冲击能。在纤维表面涂层中或在树脂体系中引入膨胀单体，是控制界面残余应力、制备高强高韧复合材料的有效方法。但加入条件及加入量必须严格控制，否则含量过高时反而会在界面处产生附加的膨胀应力，而导致材料性能的下降。

对于玻璃纤维/热塑性基体复合材料，纤维表面经接枝顺酐等改性剂处理可对其周围基体的结晶产生应变诱导作用，促使结晶形态发生显著改变，该过程松驰了界面热残余应力。

对于纤维增强金属基复合材料，为消除因热膨胀系数（CTE）失配造成的界面残余应力，可采用中间过渡层的方法。

3.2　减缓界面区域的应力集中

增强纤维与基体间模量相差较大，复合材料在外力场作用下，纤维与基体间常常发生切应力集中从而影响复合材料的整体性能。这方面的界面控制主要集中于界面层的模量及厚度等方面。

基于上述能量吸收的观点，可将一系列涂层技术用于不同的复合材料体系。在不降低或少降低剪切强度的前提下，大大提高了复合材料的断裂韧性。将硅氧烷涂层引入碳纤维表面可导致碳纤维复合材料韧性增加。采用硅橡胶涂层涂覆于碳纤维表面，随着涂层厚度的增加，碳纤维复合材料的断裂韧性提高了 100%，弯曲强度略有降低。

采用电化学聚合方法在石墨纤维表面聚合一层不同厚度不同性质的高聚物界面层，通过调整该界面层的厚度、模量等参数可显著改善石墨纤维/环氧复合材料的力学性能。共聚单体为丙烯酸甲酯（MA）和丙烯腈（AN），通过改变溶液中单体比例来调整界面层的模量，T_g 为 18℃～39℃，分子量约为 105 g/mol，当界面层厚度大约为 0.12 μm 时，复合材料的冲击强度达到最大，而层间剪切强度刚刚开始下降（见图 5.1-4），采用相同的方法在石墨纤维表面聚合可与环氧树脂基体反应的下列结构界面层：

$$-\!\!\left[CH_2-\underset{\underset{\underset{\underset{CH-CH_2\;(\text{环氧},\ O)}{|}}{O}}{|}}{\underset{C=O}{|}}{CH}\right]_x\!\!-\!\!\left[CH_2-\underset{\underset{\underset{CH_3}{|}}{O}}{\underset{C=O}{|}}{CH}\right]_x\!\!-$$

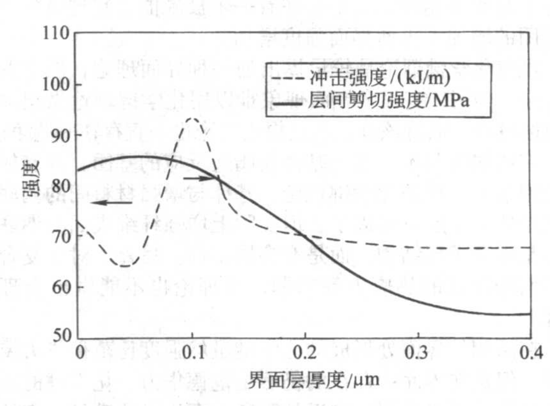
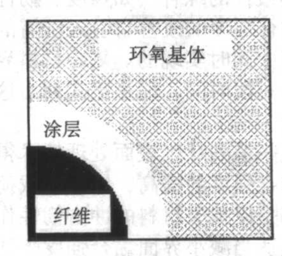


图 5.1-4　冲击强度及剪切强度与 AN/MA 界面层厚度的关系

改善了界面的黏合性能，并发现界面层厚度在 0.1～0.15 μm 时冲击韧性亦大幅度提高。

以上是通过在纤维表面引入柔性界面层，从而松驰了界面应力，同时使材料断裂韧性得以增加。另一方面，在刚性增强纤维与较软基体之间形成梯度过渡，引入中间模量界面层也可改善复合材料的综合性能。

通过分析双酚 A 型环氧树脂的模量随固化剂含量的变化，发现固化剂的含量（在 7.5%～20% 范围内）越低，环氧树脂的模量越高。将经过表面处理后的 AS-4 碳纤维表面涂覆一层不含固化剂的环氧树脂，与固化剂含量为 14.5% 的环氧树脂复合。利用固化剂的扩散形成如图 5.1-5 所示的梯度模量的过渡界面层，即界面层模量由纤维表面一侧向树脂基体一侧递减直至与树脂本体相同。界面强度的临界长度法测试表明，该界面过渡层不仅提高了基体与纤维间切应力的传递能力，而且也改变了界面的破坏模式。



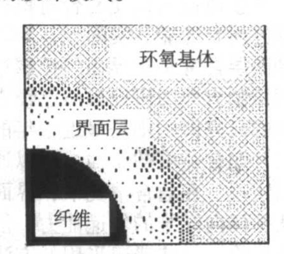


图 5.1-5　界面过渡层形成模式

3.3　界面化学反应及界面稳定性控制

对于树脂基复合材料，界面化学反应对于改善纤维与基体间的黏合性能是极为有利的，界面黏合强度的增加可使纤维的增强效果得以更好地发挥，前面介绍的纤维表面处理技术其中许多就是竭力促使界面的化学反应发生。但对于金属基复合材料（也包括许多陶瓷基复合材料），在制造过程中，纤维与熔融金属要么不浸润，要么一旦浸润就发生严重的界面反应，导致纤维的损伤和复合材料性能的降低。因此对这种复合材料的界面控制研究具有特定的针对性意义。目前有关金属基复合材料的界面控制研究多数集中于增强纤维表面预先涂层，以改善与基体的浸润同时起到防止不良界面反应发生的阻挡层作用。通常在 C/Al 复合材料中，碳纤维上涂 Ti-B 涂层，而在 C/Mg 复合材料中也采用 SiO_2，B/Al 复合材

料中用 SiC 涂层等等。甚至引入功能梯度界面涂层，可以满足抗扩散、反应障垒、润湿媒介和保证纤维发挥潜能等多种要求的纤维涂层结构。

对于树脂基复合材料，界面的稳定性控制主要集中于热稳定和化学稳定性方面。采用有机硅涂覆于碳纤维表面固化形成弹性体界面层。该界面层可耐 400℃左右的高温，与聚酰亚胺复合后，其复合材料的冲击阻力有明显提高，大约在界面厚度为 0.20 μm 时达到最高值。采用电聚合与电沉积技术在碳纤维表面引入聚吡咯、聚吲哚界面层，使得界面黏合性能有较大幅度提高。聚吡咯具有较强的化学稳定性而使复合材料的耐环境化性能大大提高。

引入具有某种特殊性质的涂层是界面控制中不可缺少的环节。一般作为商品的碳纤维，其表面均涂有与不同基体树脂相匹配或具有某种特殊功能的涂层。

4 界面作用的其他理论

除了上述介绍的三种主要的界面理论之外还有啮合理论、扩散理论、静电（电子）理论、弱边界层（WBL）理论等界面理论。

1）啮合理论　所谓“啮合理论”是指固体表面的微观粗糙度以及适宜的形状，可以增加固体表面积、改善润湿性和提供黏合的啮合中心，从而增加两相界面处的黏合强度。

通过对粗糙表面浸润性的研究得到 Wenzel 方程：

$$\cos\theta_w = -r\cos\theta_0 \tag{5.1-11}$$

式中，θ_w 为粗糙表面上的平衡接触角（处于亚稳态），称为温泽尔角；θ_0 为固有接触角，即杨氏角；r 定义为粗糙因子，其值等于真实表面积与表观表面积的比值。

可见，当固有接触角 θ_0 小于 90°时，表面粗糙使接触角降低，有利于润湿；θ_0 大于 90°时，粗糙使接触角增加，亦有利于润湿。当粗糙因子 r 达到临界状态时，即 $r_c = \frac{1}{\cos\theta_0}$ 时，产生自发的毛细作用，表面孔穴或锯形凹处的空气被黏合剂液体挤出，从而形成良好的嵌接或啮合，增加机械绞合强度，提高界面黏合强度。由此可见，啮合理论的研究是建立在良好的润湿性的基础上的。

现阶段对该理论的研究主要集中在增强体表面改性后表面粗糙度对界面黏合强度的影响。文献报道，复合材料界面强度的改善主要是因为增强体表面粗糙度的增加所至，即啮合作用是界面增效的主要作用。

虽然对啮合理论进行了大量的研究，但是由于界面相是一十分复杂的体系，在这方面的研究主要停留在采用增强体表面形貌分析和表面积分析的层次上，缺乏定量的分析，因此对增强体表面粗糙度的有效控制缺乏理论依据。同时由于啮合作用对界面增效的影响很难在不受其他因素的影响下进行研究，这便使啮合理论的研究受到限制

2）扩散理论　扩散理论是 Boroznсui 等首先提出来的，此理论认为高聚物自黏附和相互间黏结是由于界面上高聚物分子相互扩散所至。通过实验发现黏结点的强度与两种分子相互接触时间、高聚物相对分子质量等参数有关，并从扩散理论出发计算得到与实验十分相符的结果。但是此理论有很大的局限性，高聚物胶黏剂与无机物之间显然不会发生界面扩散的问题，因此扩散理论不能用来解释此类界面黏结现象。

3）静电理论　该理论认为胶黏剂与基片具有不同电子结构，它们相互接触时会发生电子转移形成双电层，而这种双电层的静电力是黏结强度的主要贡献者。实验证明黏结功与双电层模型计算的黏结功相符合，但是此理论遭到许多批评：①电子理论不能解释温度、湿度及其他各种因素对剥离实验结果的影响；②根据模型计算，只有当电荷密度达到 10^{21} 个电子/cm^3 时静电引力才有显著的作用，但是实验测得的电荷密度只有 10^{19} 个电子/cm^3，因此界面静电作用的存在对于界面强度的贡献可以忽略不计。由此可见，电子理论有一定的道理，但没有得到严格的证明。

4）弱边界层（WBL）理论　弱边界层（WBL）理论认为复合体系由于工艺上的因素和结构上缺陷的影响，体系不可避免地存在这种或那种弱边界层，破坏总是首先发生在弱边界层处，而这种弱边界层存在于界面的概率只有 1/3，因此破坏发生在界面的概率较少，大部分发生在本体中。由此可见此理论对于界面破坏的概率进行分析，但是在此分析中对于界面与两基体的各自本体性质考虑不够，认为各处弱边界层存在的几率是相等的，但实际上界面区中存在弱边界层的几率要远远大于两基体中的几率，因此弱边界层理论尚存在一些争议有待于解决。

编写：黄玉东（哈尔滨工业大学）

第 2 章　聚合物基复合材料界面及其改性

1　化学偶联剂改性技术

用偶联剂处理玻璃纤维表面以改善界面的黏合目前已得到广泛的应用。事实证明，玻璃纤维及其织物经过适当的表面处理，不仅可明显地改善其耐磨、耐折、耐水、电绝缘等性能，而且对其制品的强度，特别是湿态下的强度提高有着明显的效果，同时用偶联剂处理后对提高玻璃纤维增强塑料的耐候老化性能也是十分明显的。

(1) 偶联剂及其作用机理

偶联剂品种较多，主要有硅有机化合物、钛酸酯、络合物，以及铝、硼、碳等有机化合物，应用较广泛的为前面三种。由偶联剂化学组成的结构来看，它们的分子两端通常含有性质不同的基团，一端的基团与纤维表面发生化学作用或物理作用，另一端的基团则能和树脂发生反应，从而使纤维和树脂能很好地偶联起来，获得良好的界面黏合性，改善制品的性能。显然，偶联剂在树脂基复合材料中起“架桥作用”，由于其一端与基体树脂反应，因此它有一定的适用范围，即某种偶联剂只与某类树脂匹配，目前已商品化的偶联剂就有近 200 种。

以有机硅烷类偶联剂为例，其一般的结构式为 R_nSiX_{4-n}。其中 R 为能与有机树脂结合的有机基团，X 为可水解基团，$n=1\sim4$。有机基团 R 中含有—C = C—、—NH_2、—SH、—C_6H_5、—C_2H_5 等活性官能团，通过活性官能团与基体树脂的作用，偶联剂与基体便可结合起来；X 基可以是—OCH_3、—OC_2H_5、—Cl、—Br 等基团，水解后生成 Si—OH 基。

硅烷偶联剂一般要用酒精和水配制成 0.5% ~ 2% 的稀溶液，也可单独用水溶解，但要先配成 0.1% 的醋酸水溶液，以改善溶解性和促进水解。硅烷偶联剂水解后不稳定，会自行缩聚产生沉淀而失效。例如新配制的乙烯基三乙氧基硅烷水溶液含有 82% 的单体、15% 的二聚体和 3% 的三聚体，放置较长时间后，则溶液中含有 34% 的单体、23% 的二聚体、30% 的三聚体和 13% 的四聚体，从溶液中析出的聚硅氧烷的作用已很小或不起作用。因此硅烷偶联剂水溶液配制后应在 12 h 内使用，放置过久将会失去作用。

在玻璃纤维表面的处理过程中，反应可分为四步：

第一步是玻璃纤维表面吸水，生成羟基；同时有机硅烷水解生成硅醇。

ONa　ONa
—Si—O—Si—　$\xrightarrow{H_2O}$　—Si(OH)—O—Si(OH)—　+ NaOH
玻璃纤维　　　　　　玻璃纤维

$$RSiX_3 \xrightarrow{H_2O} RSi(OH)_3 + HX$$

第二步是硅醇与吸水的玻璃纤维表面生成氢键，以及硅醇分子间生成氢键作用。

玻璃纤维

第三步是低温干燥，硅醇之间进行醚化反应。

$\xrightarrow{-H_2O}$

玻璃纤维　　　　玻璃纤维

第四步是高温干燥，硅醇与吸水的玻璃纤维表面间进行醚化反应。

$\xrightarrow{-H_2O}$

玻璃纤维　　　　玻璃纤维

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

这样，有机硅烷就与玻璃纤维表面结合起来，这是理想的单分子反应机制。实际处理过程中，有机硅烷处理剂由于表面吸附等原因，常以多分子层的形式结合于玻璃纤维表面。有机硅烷中的 X 基团只影响反应的第一步，即硅烷的水解阶段；而 R 基团存在于处理后的玻璃纤维表面，将与基体树脂发生化学反应。其反应活性决定了偶联剂与树脂的反应速率，活性越大，与树脂基体反应的几率就越大，处理效果就越好。

硅烷偶联剂对玻璃纤维表面处理后，可显著改善其复合材料的力学性能及耐环境介质稳定性。图 5.2-1 为玻璃纤维表面经过 A-151（乙烯基三乙氧基硅烷）和 A-174（γ-甲基丙烯酸丙酯基三甲氧基硅烷）处理后，复合材料弯曲强度随水煮时间的变化。与未处理相比，材料的初始强度及经过水煮后的强度保持率均明显提高。

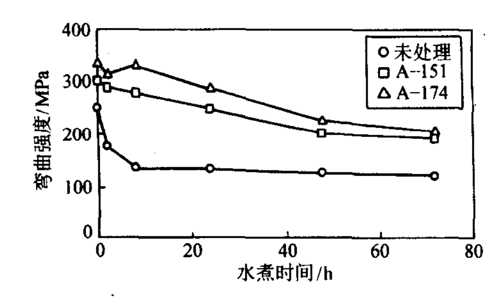


图 5.2-1　硅烷偶联剂对玻璃纤维/不饱和聚酯复合材料弯曲性能的影响

（2）偶联剂的种类及其作用范围

由于偶联剂能有效地提高玻璃纤维与树脂基体的黏合强度，因此 20 世纪 60 年代初国内外就开始了大量的研究工作。目前国内生产的常用偶联剂有沃兰、A-151、KH-550、KH-560、KH-570、ND-590、B-201 和 B-202 等。

经每种偶联剂处理后的玻璃纤维，都有自己相应的树脂基本适用范围，例如在现有的偶联剂品种中，以 KH-570 对不饱和聚酯树脂处理效果最好，A-151、A-152 对 1，2-聚丁二烯树脂和丁苯树脂最有效。KH-560 对环氧树脂最好，KH-550 对酚醛树脂、聚酰亚胺最好，沃兰处理的玻璃纤维对大部分树脂都有较好效果，且价格便宜，是一种最常用的偶联剂。表 5.2-1 列出了各种常用偶联剂的结构性能及使用范围。

表 5.2-1　偶联剂结构及其对树脂基体的适用性

商品名称	化学名称	化学结构式	适用的树脂基体
沃兰（Volan）	甲基丙烯酸氯化铬盐	$CH_2=C(CH_3)-C(-O-CrCl_2)(\leftarrow O-CrCl_2)$ 与 OH 桥连（结构式）	聚酯、环氧、酚醛 PE、PP、PMMA
A-151	乙烯基三乙氧基硅烷	$CH_2=CHSi(OC_2H_5)_3$	聚酯、1、2 聚丁二烯，热固性丁苯，PE、PP、PVC
A-172 Z-6075	乙烯基三（β-甲氧乙氧基）硅烷	$CH_2=CHSi(OCH_2CH_2OCH_3)_3$	不饱和聚酯、PP、PE
A-174、KH-570、E-6030	γ-甲基丙烯酸丙酯基三甲氧基硅烷	$CH_2=C(CH_3)-C(=O)-O(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$	不饱和聚酯、PP、PE PS、PMMA
A-1100 A-KH-550	γ-氨丙基三乙氧基硅烷	$H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$	环氧、酚醛、三聚氰胺、聚酰亚胺、PVC
A-1120 KH-843、Z-6020	氨乙基氨丙基三甲氧基硅烷	$H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$	环氧、酚醛 聚酰亚胺、PVC
A-187、KH-560 AZ-6040	γ-（2，3 环氧丙氧基）丙基三甲氧基硅烷	$CH_2-CH-CH_2O(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$（$CH_2$ 与 CH 经 O 成环氧环）	环氧、尼龙
A-186	β-（3，4 环氧环乙基）乙基三甲氧基硅烷	（3，4-环氧环己基）$-CH_2CH_2-Si(OCH_3)_3$	环氧、PE、PP、PVC
KH-580	γ-巯基丙基三乙氧基硅烷	$HS(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$	环氧、酚醛、PVC 聚氨酯、PS
A-189、KH-590 Z-6060	γ-巯基丙基三甲氧基硅烷	$HS(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$	环氧、酚醛、聚氨酯、合成橡胶、PS、PVC
ND-42	苯胺甲基三乙氧基硅烷	$C_6H_5-NHCH_2Si(OCH_3)_3$	环氧、酚醛、聚酰亚胺、尼龙
B-201 A-5162	γ-二乙三胺基丙基三乙氧基硅烷	$H_2NC_2H_4NHC_2H_4NH(CH_2)-Si(OC_2H_5)_3$	环氧、酚醛、尼龙
B-202	γ-乙二胺丙基三乙氧基硅烷	$H_2NCH_2CH_2NH(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$	环氧、酚醛、尼龙

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

续表 5.2-1

商品名称	化学名称	化学结构式	适用的树脂基体
ND-24	己二胺基甲基 三乙氧基硅烷	$H_2N(CH_2)6NHCH_2—$ $Si(OC_2H_5)_3$	环氧、酚醛
GH-520 AF-CA-304	氰基丙基 三甲氧基硅烷	$CN\ (CH_2)_3Si\ (OCH_3)_3$	PP、PE
A-111 A-Y-2967	双-（β羟乙基）γ-氨 丙基三乙氧基硅烷	$HO(C_2H_4)_2\ N(CH_2)_3—$ $Si(OC_2H_5)_3$	环氧、聚酰胺、聚砜、聚碳酸酯、PVC、PP
AF-CA-319 （耐热型）	对-二甲胺基苯基 三甲氧基硅烷	$(CH_3)_2N$—⬡—$Si(OCH_3)_3$	聚酰亚胺、聚苯并咪唑
AF-CA-31 （耐热型）	对-氰基苯基 三甲氧基硅烷	CN—⬡—$Si(OCH_3)_3$	聚酰亚胺
AF-CA-102 （耐热型）	对-羧基苯基 二甲氧基氟硅烷	COOH—⬡—$Si(F)—(OCH_3)_3$	聚苯并咪唑

（3）处理方法

1）后处理法　目前工业上都采用此法处理。

后处理法分两步进行，首先用洗涤法或者灼烧法除去拉丝过程中涂敷在玻璃纤维表面的纺织型浸润剂（石蜡或淀粉），然后再经处理剂溶液浸渍、水洗、烘干等工艺，使纤维表面被覆上一层偶联剂。

2）前处理法　这种方法就是适当改变浸润剂的配方，使之既能满足玻璃纤维生产中拉丝、退并、纺织等各道工序的要求，又不妨碍树脂基体对玻璃纤维的浸润和粘接。将偶联剂等化学处理剂加入到上述浸润剂中，在拉丝的过程中表面处理剂就被涂覆到玻璃纤维表面上。用这种被覆了增强型浸润剂的纤维织成的玻璃布叫做前处理布。这种纤维或织物在和树脂复合前就不需要再作任何处理而可以直接应用。它与后处理法比较，可省去复杂的处理工艺及设备，使用方便，同时又避免了因热处理而造成的纤维强度的损失，是比较理想的处理方法。但这种浸润剂既要有处理效果，又要同时满足纺织工艺，且树脂基体要有良好的浸润以及制作复合材料各道工序的要求，是一个比较复杂的综合技术问题，尚需不断研究和完善。

3）迁移法　迁移法系将化学处理剂直接加入到树脂胶液中进行整体掺合，在浸胶的同时将偶联剂布施于玻璃纤维上，借偶联剂从树脂胶液到玻璃纤维表面的“迁移”作用而与纤维表面发生反应，从而在树脂固化过程中产生偶联作用。

迁移法常与前处理法结合使用。例如在质量要求较高的缠绕制品、模压制品中，除了所用的增强型浸润剂中已含有偶联剂外，在树脂胶液中再掺入硅烷类偶联剂，这将使最终复合材料制品的性能进一步提高。

迁移法比较适合用于填料与树脂不便分开的体系。例如有聚酯、黏土、短切玻璃纤维制成的预混料；酚醛与玻璃微珠组成的预混料；树脂与金刚砂粘接制砂轮等。

在迁移法中，硅烷偶联剂的用量要视填料的品种、形状不同而异。一般用量不超过树脂用量的1%，对短切纤维、粉状填料，因其表面积大，用量需多些。

一般来说，迁移法处理的效果较前两种方法稍差，但其优点是工艺操作简单，不需要庞杂的处理设备，能源消耗也大大降低。

（4）影响玻璃纤维表面处理结果的因素

1）偶联剂用量　偶联剂的用量会影响最终后处理效果，研究表明真正起偶联作用的是微量的偶联剂单分子层。因此，过多地使用偶联剂是不必要和有害的。每种偶联剂的实际最佳用量，多数要从实验中确定，例如对KH-560作为迁移法用偶联剂，其用量一般为1%。

偶联剂用量也可采用计算法求得。100 g给定被处理的增强材料的表面积，被1 g硅烷偶联剂的最小覆盖面积所除，即得该硅烷偶联剂在100 g此种被处理材料上涂覆一单分子层时所需要的量。表5.2-2为经计算的部分硅烷偶联剂每克最小涂覆表面积与其相对分子质量的关系。

表 5.2-2　不同硅烷涂覆表面积与相对分子质量关系

商品牌号	最小涂覆表面积/$m^2 \cdot g^{-1}$	相对分子质量
A-151	410	190
A-172	278	280
A-174（KH-570）	314	248
A-186	317	246
A-187（KH-560）	330	236
A-1100（KH-550）	353	221

例如：预处理材料的比表面为7 m^2/g，由表5.2-2可知偶联剂KH-560的最小涂覆表面积为330 m^2/g，如处理该材料100 g，则

$$KH\text{-}560\text{的用量} = (100 \times 7)/330 = 2.1\ g$$

对于迁移法来说，上述计算是以假设偶联剂分子能够全部迁移到被处理材料表面为前提的。然而偶联剂在被处理材料表面上的涂覆并非只是单分子层，被处理材料单丝之间的孔隙中往往比一般表面上含有更多的偶联剂；同时也不能保证偶联剂分子能够全部迁移到被处理材料的表面上。因此，偶联剂的实际用量应高于上述的计算用量。上述的计算用量可作为理论参考值，实际用量要通过实验来确定。

2）处理方法的影响　实验证明，不同的处理方法会影响处理效果。例如，用KH-560对玻璃布进行处理时发现，采用前处理法和迁移法得到的玻璃纤维布一样都能使聚酯玻璃钢的弯曲强度提高20%左右，而用后处理法时，处理效果就不十分明显。通常情况下，前处理法的效果最为明显。

3）烘焙温度的影响　烘焙是玻璃纤维浸渍处理液后的一道重要工序。烘焙温度是使偶联剂与玻璃纤维表面发生偶联作用的关键因素之一，温度过低不起反应，达不到应有的偶联效果，温度过高又会引起偶联剂分解和自聚等不良后果。例如在用沃兰偶联剂处理后，一般先经预烘以除去大量水分，经常采用的预烘温度为80℃，3 min后再在140～160℃下烘焙，若温度过高会使其分解破坏。再如用KH-560

处理时，预烘条件相同，烘焙温度则为 180℃，此时温度过低会使玻璃布及制品的增水性下降。

4）烘焙时间的影响　烘焙时间的选择应保证在一定烘焙温度下偶联剂与玻璃纤维表面的偶联反应能充分进行。例如用沃兰处理时，一般时间为 7～15 min；用 KH-550 处理时，约 10 min。延长烘焙时间，被处理布的增水性有所提高，但生产效率就低。在保证制品性能的情况下，应采用高温低时的烘焙温度，以提高生产效率。

5）处理液的配制及使用的影响　处理液的配制及使用对处理效果有着直接影响，应特别严格控制处理液的 PH 值。因为一般偶联剂在水的存在下都要发生水解而生成中性或酸性的醇或酸等物质，而酸性物质又是硅烷偶联剂水解产物的强缩合催化剂，它会使该水解产物缩合成高分子物质而失去偶联能力。因此必须控制处理液的 PH 值以抑制水解产物的自行缩合，以保证与玻璃纤维表面的偶联效应。在整个处理过程中，对处理液的 PH 值应不断调节。例如沃兰处理液配制时应在搅拌下慢慢滴加浓度为 5% 的氨水，调节 PH 值到 5～6 之间，配好的处理液在放置约 8 h 后，带 pH 值稳定了再用更好。沃兰处理液浓度一般为 1%～3%。

2　界面增容改性

界面增容改性研究目前主要是针对共混高聚物体系而展开的。两种不能相容或部分相容的高聚物混合在一起，会形成明显具有两相的混合固体。而且这种体系不稳定，在使用中会逐渐出现相分离，导致共混物性能的不稳定，严重影响着共混物在实践中的应用。随着试验和理论研究的深入，人们逐渐认识到了界面在共混体系中所起到的关键性作用。20 世纪 60 年代末期开始逐步开展这种相分离体系的界面的研究，并从分子统计理论入手，结合一些实验方法在验证理论方面做了一些工作。80 年代以来，大量的研究工作相继展开，并取得许多重要的成果。但是，目前关于高聚物共混体系的界面与材料性能的关系，主要是从界面粘接和分子链缠结的观点来解释共混物的具体试验结果，仍然没有形成系统完整的理论。聚合物共混物之间的相容性直接关系到共混体系的加工性能、形态结构和使用性能。从聚合物共混物问世以来，相容性问题一直是聚合物共混研究的一个重要组成部分。目前的很多关于聚合物相容性的理论，如 Flory-Huggins 理论、状态方程、气体理论、强迫相互作用模型理论以及混合热理论等都还存在着各自的缺点，需要进一步发展和完善。

根据热力学理论，当两种聚合物共混时，体系相容的必要条件是混合自由能为负值，充分条件则是其二阶偏导数为正值，即相容的重要条件为

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \tag{5.2-1}$$

$$\left[\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_1^2}\right]_{T,P} > 0 \tag{5.2-2}$$

式中，ΔG_m 为混合自由能；ΔH_m 为混合焓；T 为温度；ΔS_m 为混合熵；ϕ_1^2 为聚合物某组分的体积分数。如果只满足式（5.2-1）而不满足式（5.2-2），则为部分相容；式（5.2-1）、式（5.2-2）均不满足则为非相容体系。

将 Flory-Huggins 20 世纪 40 年代创立的高分子溶液统计热力学理论应用到聚合物共混体系，则可得到两种聚合物的混合自由能为：

$$\Delta G_m = RT(V/V_0)(\phi_1/r_1\ln\phi_1 + \phi_2/r_2\ln\phi_2 + \chi_{12}) \tag{5.2-3}$$

式中，χ_{12} 为两种聚合物间的相互作用参数；V 与 V_0 分别为体系的总体积和参比体积；r_1 与 r_2 分别为聚合物组分 1 和组分 2 的聚合度。

如果将体积分数对自由能作图，便可发现随着共混物组成的改变有 3 种可能存在的情况，如图 5.2-2 所示。

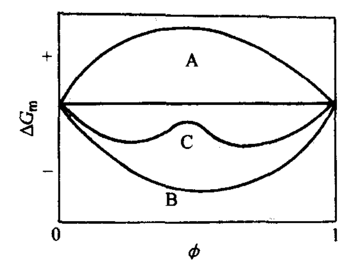


图 5.2-2　共混物混合自由能的变化情况

图 5.2-2 为共混物混合自由能的变化情况，其中曲线 A 表示两组分不相容（ΔG_m 为正值），曲线 B 表示两组分完全相容；而曲线 C 则为部分相容情况，两个最低点便是两组分的组成。但是组分最终相容与否还与临界条件有关，相容的临界条件为混合自由能对组分的二阶和三阶导数均为零：

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_1^2}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial^3 \Delta G_m}{\partial \phi_1^3}\right)_{T,P} = 0 \tag{5.2-4}$$

这是一个开始发生相分离的临界点，它可能是下限临界温度（LCST），或上限临界温度（UCST）。只有当温度处于两者之间时，任何组成的共混物才都是相容的，如图 5.2-3 所示。

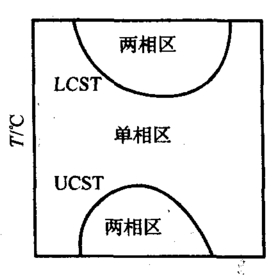
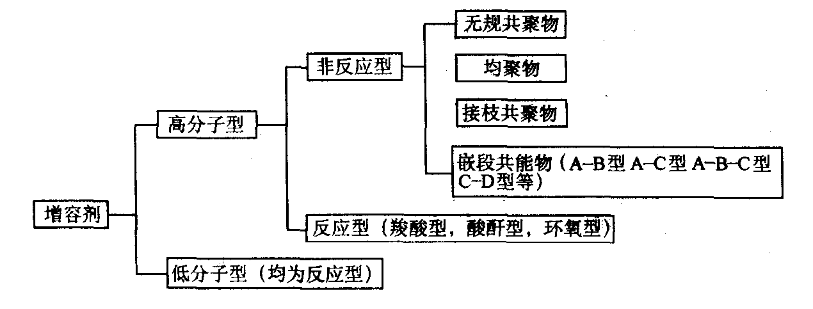


图 5.2-3　聚合物共混物的相图

研究表明，大多数共混物仅表现出 LCST 行为，即相图中不存在 UCST 曲线。这类体系在低温下具有相容性，高温下则相分离。而表现为 UCST 行为的一般发生在低分子聚合物的共混或聚合物溶解的情况。

2.1　增容剂的分类

随着增容剂的广泛研制与开发，品种越来越多，增容剂的分类如下：



蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

对于 A/A-b-B/B 增容体系，Kramer 等用 FRES 证明，只有嵌段共聚物中各段相对分子质量大于与其相容的均聚物相对分子质量时，增容剂才能明显提高共混物的界面相容性。此时处于界面区域的增容剂分子链段与相应本体聚合物分子相互扩散，形成 Leibler 提出的界面“湿刷”结构。然而，嵌段共聚物相对分子质量增大，其形成胶束的趋势增大，降低了嵌段共聚物的利用率。所以，实际上这种方法并不能很好地解决界面相容性问题。

对于 A/A-b-C/B 共混体系，嵌段共聚物中 C 段与组分产生特殊相互作用而相容。Kramer 用 FRES 证明，在 C 与 B 产生氢键相互作用时，A-b-C 在共混物的界面区域的定向排列增强，且密度增大。

对 A/C-b-D/B 共混体系中，Stadler 等用 TEM 和动态力学仪研究表明，C-b-D 相对分子质量大小对于它在共混体系中的界面自组装和增容作用没有明显影响；但是，A 和 C 以及 B 和 D 之间的相互作用却有很大影响。

2.2 增容剂的作用机理

目前已能制备的聚合物都有一种或几种良好的性能，聚合物的熔融共混为这些不同种类的聚合物形成聚合物共混物或聚合物合金提供了最容易和最有效的方法。有时通过简单的共混可以取得协同效应，获得特殊的功能，如高冲击强度等。但是热力学模型和实验已清楚地证明，即使在熔融状态或在溶剂存在的情况下，将两种不同种类的聚合物进行共混，通常不会取得分子水平的分散，而只会得到两相结构体系。良好的物理-力学性能取决于两个参数：界面大小和两相间的黏合力。合适的界面张力会使材料具有足够的黏合强度，这种黏合强度使材料在两相之间有效地传递及分配应力和应变，而不致破坏已建立的形态。而且制品的性能应当具有良好的重现性和稳定性。

增容作用就是降低相界面张力，增进相区间的相互作用和相互渗透改善界面状况和两相结构形态。近年来利用增容剂改善共混物相容性成为一种重要的方法。聚合物增容剂主要是接枝和嵌段共聚物。20 世纪 60 年代，Molau 等发现在不相容的共混物中加入相应的嵌段聚合物可以改善界面相容性，这是因为共聚物可以起到乳化作用，可以阻止共混物的宏观相分离。而且，它趋于在相界面上聚集，会导致界面张力的下降，从而使共混物分散相粒径变小，提高共混物的性能。后来人们把接枝共聚物、无规共聚物以及嵌段共聚物加入聚合物熔融共混物中，发现共聚物均匀地分布在两种聚合物的界面显著地降低了共混聚合物组分之间的界面张力并减小了分散相的尺寸，大大提高了两相之间的黏合强度。共聚物的存在稳定了分散相，抑制了颗粒的聚结。然而，由于嵌段聚合物在较高含量时一部分分子易在共混物中相互聚集而成为胶束，使其分子不能在界面上分布而降低增容作用。

对于前些年研究较多的热致液晶共聚酯聚合物/聚丙烯等原位复合材料，人们多在体系中加入酸酐或聚丙烯接枝马来酸酐等增容剂，以增加 TLCP 纤维与基体的界面相互作用。

3 电化学改性技术

电化学氧化法是目前工业上对碳纤维进行表面处理较为普遍采用的方法之一。该技术采用电化学处理手段，以碳纤维作为阳极，通过电解质溶液和电解参数的控制实现对碳纤维的表面改性处理，故又被称为阳极氧化处理技术。这种方法的特点是氧化反应速度快，处理时间短，氧化缓和，反应均匀且易于控制，处理效果显著，处理后纤维表面残存的电解质离子需经清洗除去。同液相氧化处理相比，所用电解液浓度较低（一般在 1%～10%），清洗较为方便。

图 5.2-4 为对碳纤维进行阳极氧化处理的过程示意图。其中以碳纤维作为阳极，以石墨板、铜板或镍板作为阴极，在电解质溶液中的电极表面发生电化学反应。

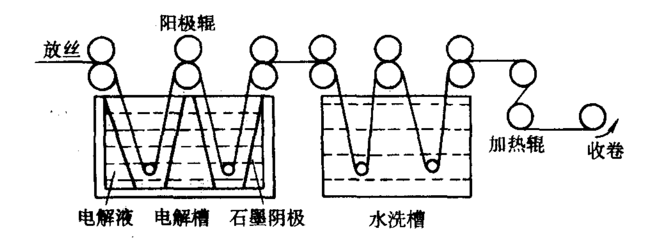


图 5.2-4 连续碳纤维阳极氧化处理过程示意图

在改性处理过程中，电解液中含氧阴离子在电场作用下向阳极碳纤维移动，并在其表面发生伴随电子转移的液固异相反应，产生的强氧化性物质进而对纤维表面进行氧化刻蚀。其结果是使碳纤维表面变得粗糙，表面沟槽加深，由此增加了纤维表面对树脂基体的物理吸附；另一方面，在碳纤维表面形成了许多含氧官能团，使得纤维表面与树脂基体容易发生化学反应，从而增加了界面黏合作用，提高了复合材料的层间剪切强度。

阳极氧化用的电解质可分为酸类、碱类和盐类三种，不同电解质表面处理的效果不同。酸类电解质主要有硝酸、硫酸、磷酸和硼酸，其中前三种电解质处理效果较好。但是采用酸作为电解质对碳纤维进行阳极氧化处理之后，纤维很难洗净；碱类电解质中最常用的是碱金属氢氧化物，而尤以氢氧化钠使用得最多，效果最好；盐类电解质主要有 $NaClO$、$NaCl$、K_2SO_4、NH_4HCO_3、NH_4HSO_4、$NH_4H_2PO_4$、$NaHCO_3$ 等。用氨盐水溶液做电解质时还可以在碳纤维表面引入含氮官能团，从而促进了界面的粘接。用盐做电解质进行阳极氧化可以在较低浓度下进行，因此在实际应用中更多地采用盐做电解质，其浓度小，有利于纤维处理后的清洗。

图 5.2－5 为以 NH_4HSO_4、$NaClO$、$NaOH$ 和 HNO_3 作为电解质对碳纤维表面进行处理的结果。可以看出：碳纤维经上述电解质阳极氧化处理后，其复合材料的层间剪切强度均有较大幅度的提高，其中以 NH_4HSO_4 为电解质进行阳极氧化时，其复合材料的层间剪切强度提高幅度最大。碳纤维表面经过各种电解质阳极氧化处理后，其复合材料的纵向拉伸性能也均有所提高，并且与层间剪切强度有相同的对应变化趋势。这主要是由于碳纤维经氧化处理后，与树脂间的黏合性能有很大程度的改善，因此当复合材料受到纵向拉伸时，树脂能够在纤维之间很好地传递应力和载荷，保证纤维同时受力并且均匀受力，因此复合材料的抗拉强度有所提高。

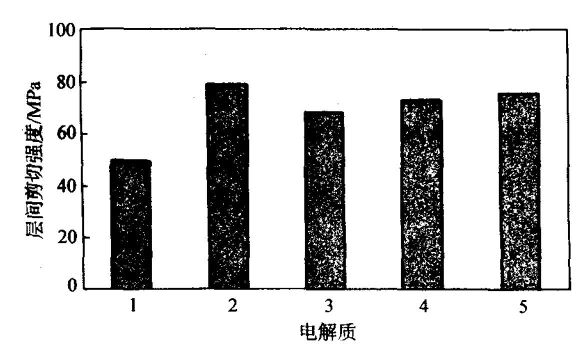


图 5.2-5 不同电解质处理对碳纤维/环氧复合材料层间剪切强度的影响

1—未处理；2—NH_4HSO_4；3—$NaClO$；4—$NaOH$；5—HNO_3

在阳极氧化法中，不同的工艺对碳纤维的处理效果有很大的影响。实践证明，采用恒流处理方式比恒压处理更为有

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

效。这是因为恒流处理可以在纤维表面引入丰富的官能团，而恒压处理则不具备这一优点。同时通过对电化学处理参数—电压、电流密度等的研究发现，不同的处理参数处理效果不同。在电压低于 2 V 时，纤维表面主要氧化生成羰基等基团，处理效果不理想。此外，Nakaharaz 和 Fitzer 研究了氧化电量对处理效果的影响，结果表明氧化电量只有控制在一定的范围内才能有效地对纤维表面进行处理，当氧化电量超过极限值时，纤维本体性能受到严重损伤，影响复合材料的性能。

不少看法认为阳极氧化后纤维表面退化作用强，必须尽快地与基体复合或涂覆树脂保护，否则处理效果很快消失，其原因尚待进一步研究。

阳极氧化方法不仅可以有效地处理碳纤维束丝，而且还可对碳纤维立体编织预成形物中的纤维表面进行均一的氧化处理。以复配的电解质并辅助以特殊的电流处理方式，可使得三维立体织物复合材料的界面剪切强度提高 40%以上，材料的压缩强度提高 30%。总之，电化学氧化法作为一种最具有实用价值的碳纤维表面改性技术，其研究和应用前景非常广阔。

4　等离子体处理

在处理复合材料界面时所利用的等离子体是通过辉光放电或电晕放电方式生成的，因为所产生的粒子的温度接近或略高于室温，所以称这种等离子体为低温等离子体。实验室中获得等离子体的方法有热电离法，激波法，光电离法，射线辐照法以及直流、低频、射频、微波气体放电法等。等离子体是在特定条件下使气（汽）体部分电离而产生的非凝聚体系。它由中性的原子或分子，激发态的原子或分子、自由基、电子或负离子、正离子以及辐射光子组成的。体系内正负电荷数量相等，整个体系呈电中性。它有别于固、液、气三态物质，被称作物质存在的第四态。

对增强纤维表面进行处理通常采用高频电磁振荡致低温冷等离子体，由其引发的材料表面改性的反应大致可分为等离子体表面处理和等离子体表面接枝两大类。低温等离子体引发聚合物表面改性的特征是：一方面具有足够高能量的活性物种使反应物分子激发、电离或断键，另一方面不会使被处理材料热解或烧蚀，而对纤维本体的性质不产生本质的影响，只是对表面层（<10 nm）改性，在增强纤维表面改性上具有独特的应用价值。

等离子体表面处理装置原则上与等离子体聚合装置相同，但是往往需要使作为增强材料的纤维或布能大量且连续地处理。因此，进行等离子体表面处理必须使织物、纤维等基材在真空下走行。

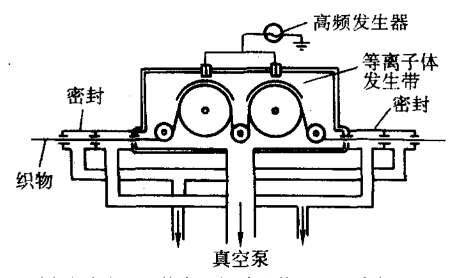
等离子体表面处理方法大致可分为两种。

1）间歇法　将基材全部放入反应器，以 roll to roll 的方式从一方向另一方卷绕的方法。

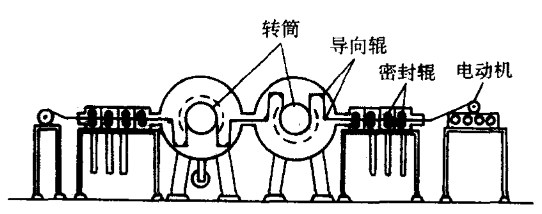
2）连续法　以 air to air 的方式，从常压状态，通过密封部件使基材导入、导出反应器的方法。

图 5.2-6 是连续法等离子体处理装置图。从各方面比较，间歇法的优点是操作简单，容易保持真空，但不足之处是生产效率低，不能面向大规模生产，而连续法从常压到真空需要高技术和能源。低温等离子体反应条件的基本参数是：等离子体气体的种类、压力、供给速度、停留时间、放电频率和放电功率、放电方式、基板温度、处理时间等，它们的选择对于改性效果有重要的影响。

等离子体表面处理在增强材料改性中的应用，是指利用等离子体与增强材料表面相互作用，在表面上形成新的官能团和改变材料链结构，改善亲（疏）水性、粘接性、表面电学性能、光学性能以及生物相容性等，从而达到表面改性的



(a) 连续式低温等离子体处理装置（狭缝密封方式）



(b) 连续式低温等离子体处理装置（辊式密封）

图 5.2-6　等离子体表面处理装置

目的。参与表面反应的活性种有激发态分子、离子、自由基及紫外辐射光子。对表面的作用有刻蚀、断键（链）、形成自由基及活性种与自由基复合从而引入新的官能团或形成交联结构。在等离子体处理过程中，随不同的放电条件，往往以某种作用为主，几种作用并存。等离子体处理的优点是效果显著，工艺简单，无污染，可通过改变不同的处理条件获得不同的表面性能，应用范围广泛。更为重要的是，处理效果只局限于表面而不影响材料本体性能。其缺点是处理效果随时间衰退，影响处理效果因素的多样性使其重复性和可靠性较差。

将增强纤维放入等离子体室中，然后在负压状态下，依靠电离稀薄气体对纤维表面进行处理。处理气氛可以是活性气体，如 O_2、NH_3、SO_2、CO 等；也可以是惰性气体，如 He、N_2、Ar 等。一般根据纤维的种类，处理时间可由几秒到几十分钟不等。因为冷等离子体处理是一种气固相间的反应，所需能量远比热化学反应低，改性仅发生在表面层，不影响本体的性能，作用时间短、效率高，所以不仅广泛地用于碳纤维、芳纶纤维和玻璃纤维的表面处理，而且还运用于超高强聚乙烯纤维、聚对苯撑苯并双噁唑（PBO）纤维等有机纤维的表面改性等方面。一般在处理室的气体入口处通入各种气体，可对纤维表面进行清洗、刻蚀和氧化；而通入各类饱和与不饱和单体，或纤维表面预先浸渍特定的单体溶液，那么这些单体可能在纤维表面形成接枝聚合层，更有利于界面结合的控制和优化，称为等离子体接枝。

4.1　等离子体处理

等离子体是由带电粒子和中性粒子组成的、表现出集体行为的一种准中性气体。当等离子体撞击纤维材料表面时，可引起材料表层刻蚀，碳纤维表面的粗糙度增加，比表面积也相应增加。等离子体粒子的能量一般为几个到几十个电子伏特，这已足够引起材料中各种化学键发生断裂或重新组合，使表面发生自由基反应并引入含氧极性基团。另外，高能粒子能量向材料表层分子传递，表层分子被活化并产生活性点，使表面发生重排、激发、振荡、级联碰撞、引起纤维表面的结构变化。

对于有机纤维而言，等离子体表面改性是利用等离子体引发高聚物的自由基反应进行的。引发阶段，高聚物自由基由下列几个不同过程产生：

紫外线辐射引发

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

$$RH \rightarrow R\cdot + H\cdot$$

由激发的惰性气体原子引发

$$RH \rightarrow \begin{cases} RH^{*}+He \\ R\cdot+H+He \\ R_1\cdot+R_2+He \end{cases}$$

由氢自由基引发

$$RH \rightarrow R\cdot + H_2$$

由氧自由基引发

$$RH \rightarrow \begin{cases} R\cdot+H\cdot+O_2 \\ R_2+R_2O \\ R\cdot+HO \end{cases}$$

由等离子体引发产生的这些自由基随后进行裂解、自由基转移、氧化、歧化和耦合等。在氧气、氨气气氛中的等离子体改性，主要是通过增加纤维的表面极性，改善纤维的润湿性，使复合材料的力学性能得到较大幅度提高，特别是氨气气氛中等离子体处理 5 min 后，芳纶复合材料的层间剪切强度提高了 60%；氧气气氛中处理 70 s 后，超高分子量聚乙烯纤维复合材料层间剪切强度提高了 36%；空气气氛处理 10 min 后，PBO 纤维/环氧复合材料界面剪切强度提高了 76%（如图 5.2-7 所示）。

M-40 碳纤维以 O_2 等离子体处理 10 s 后，纤维表面能的极性成分 γ^p 从 5～8 mN/m 急剧增加到 25 mN/m。延长处理时间并不导致 γ^p 明显的增加。表面能极性成分的增加，导致碳纤维与树脂溶液的接触角大幅度下降。可使其复合材料剪切强度由 15.7 MPa 提高到 32.5 MPa。

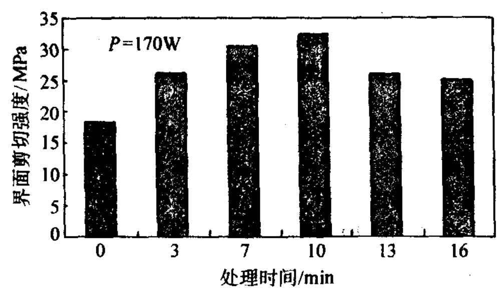


图 5.2-7　空气冷等离子体处理时间对 PBO/环氧界面剪切强度的影响

4.2　等离子体表面接枝

上述采用等离子体处理进行纤维表面改性技术虽具有简便实用的优点，但处理效果会随时间而衰减，不能久贮。低温等离子体接枝聚合反应一般分为两个阶段。首先是纤维表面经等离子体处理产生的活性自由基和官能团形成活性中心，然后与气体接触，引发单体进行接枝聚合反应。这种等离子体接枝聚合反应一般分为三种方法：气相法，即等离子体处理后的纤维与其他单体进行气-固相接枝聚合；液相法，即表面处理后的纤维不与空气接触而直接浸入单体溶液进行液-固相接枝聚合反应；常压液相法，即纤维表面经等离子体处理后，接触空气形成过氧化物，然后进入液状单体，进行接枝反应。

采用等离子体处理芳纶表面后，与丙烯酸单体反应进行液固相接枝聚合反应，并且通过单丝拔出实验发现，芳纶表面接枝的丙烯酸-丙烯酸酯共聚物不但可以提高界面的粘接性能，而且还能起到保护芳纶，防止断裂的作用。

对碳纤维表面进行等离子体接枝酸酐处理，可使碳纤维/聚酰亚胺复合材料的层间剪切强度由 65 MPa 提高到 100 MPa。

等离子体的作用范围在纤维表面层（约几纳米至几十纳米）而不影响本体的性能，通过表面清洗、表面刻蚀、表面聚合、表面交联、表面接枝、表面掺杂等处理均能取得明显的效果，从而达到表面改性的目的。

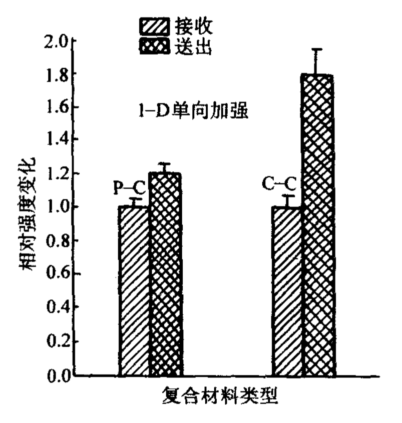
5　高能辐照处理改性技术

高能辐射在高分子领域中的应用充分显示了它的优点，对于高分子的聚合、接枝、交联、降解、固化，聚合物的改性以及在生物、医药卫生、食品加工、环境保护等方面，不仅效率高而且有节能、无公害、工艺简单等优点，也是增强材料表面改性绿色化技术的一种发展趋势。

增强材料表面利用电离辐射（直接或间接的导致分子的激发和电离）来诱发一些物理化学变化，从而达到改性的目的。近年来，辐照改性（X 射线、γ 射线、电子束、微波、紫外光等）纤维表面的技术应用得越来越广泛。

5.1　中子辐照改性

由超高模量碳纤维（K-1100）增强酚醛树脂制备的聚合物基复合材料（P-C）及其在氩气保护下 1000℃高温碳化后得到的 C-C 复合材料（C-C），根据碳纤维排布的方向将复合材料制成单向（1D）和双向（2D）两种。经过中子辐照后改善了它们的界面性能。不但提高了材料的层间剪切强度，同时还可以提高复合材料的弯曲强度和弯曲模量。从图 5.2-8 中可见，单向的酚醛树脂基复合材料和 C-C 复合材料的弯曲强度分别提高 20% 和 80% 左右；弯曲模量分别提高 10% 和 140%。如图 5.2-9 所示，在双向的复合材料中，C-C 复合材料的弯曲强度和弯曲模量均提高了 200% 以上；而酚醛树脂基复合材料的弯曲强度和弯曲模量变化不大。在图 5.2-10 中所示的层间剪切强度的测试结果中，经过中子辐照后酚醛树脂基单向和双向复合材料的层间剪切强度提高 7%～10% 左右，而 C-C 单向和双向复合材料分别提高 20% 和 40% 左右。



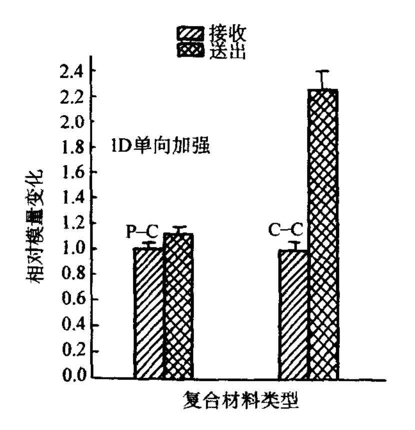
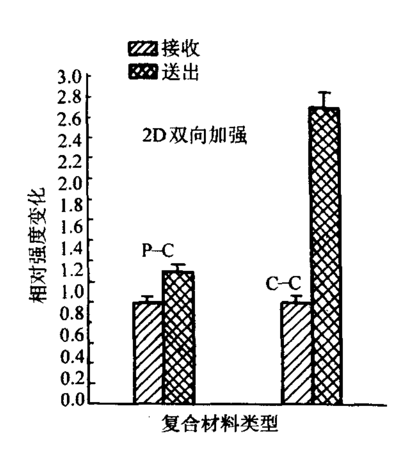


图 5.2-8　中子辐射对于单向 C/酚醛和 C/C 复合材料弯曲强度和模量的影响



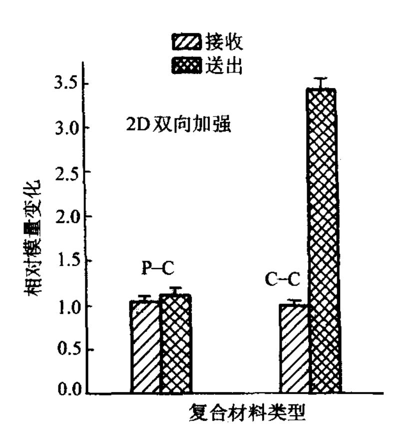


图 5.2-9 中子辐射对双向 C/酚醛和 C/C 复合材料弯曲强度和模量的影响

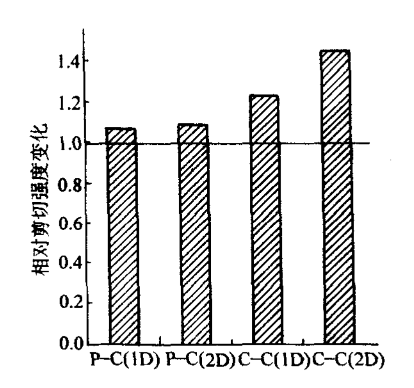


图 5.2-10 中子辐射对 C/酚醛和 C/C 复合材料层间剪切强度的影响

5.2 紫外光辐照接枝处理

紫外光辐照引发单体接枝方法较多地应用于超高分子量聚乙烯纤维的表面处理，处理工艺过程如图 5.2-11 所示。其原理是光敏剂在经过紫外光辐照时，它的电子受激将会由基态跃迁到激发态（此激发态为单线态），接着又跃迁为能量较高的三线态。当处于三线态的光敏剂与聚乙烯之间的距离足够近时，就会夺取聚乙烯高分子链上的氢原子，生成大分子自由基。如果大分子自由基与单体相遇，就可能会发生接枝反应。

在一定的预浸液浓度配比（丙烯酸:二苯甲酮:丙酮 = 27.4:2:50.67）和预浸温度（55℃）条件下，超高分子量聚乙烯纤维经紫外线照射 90 s，接枝丙烯酸单体，可使其环氧复合材料的层间剪切强度由 18.7 MPa 提高到 26.3 MPa，并且纤维的强度没有下降。

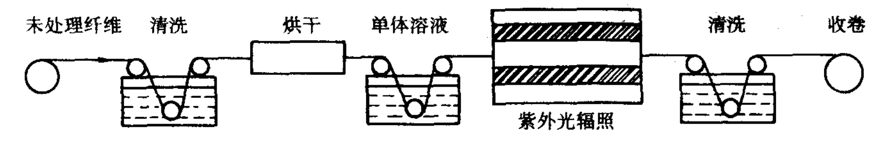


图 5.2-11 紫外光辐照接枝处理聚乙烯纤维示意图

这种方法对于工业化连续处理是很有前途的，可以通过改变预浸液浓度的配比，预浸温度和预浸时间，并严格控制处理工艺来得到更佳的效果。

5.3 γ 射线辐照处理

该方法可以适用于超高分子量聚乙烯纤维、聚丙烯纤维、Kevlar 纤维、碳纤维及 PBO 纤维的表面改性。其原理是，高能 γ 射线光子作用在纤维上，使其表面活化，产生活性基团，从而与树脂形成强的化学键，提高两相界面黏合强度。同时，若吸收剂量控制适当，还可以使纤维内部结构更加致密，从而提高纤维的本体强度。若在辐射过程中将纤维放入一定单体的溶液环境中，还可能将某些单体接枝到纤维表面，在界面形成较强的化学键合，并且由于接枝使表面不再光滑，表面能升高，不饱和度增加，物理镶嵌作用也加强，提高了材料的力学性能。

碳纤维经过高能辐照接枝后，其复合材料的层间剪切强度可提高 20%，并且将碳纤维纤维浸渍在接枝溶液中进行辐照处理要比涂覆接枝剂后辐照所需吸收剂量要小（如图 5.2-12 所示）分别为 10 kGy 和 400 kGy。对辐照前后的碳纤维进行激光拉曼光谱分析，在碳纤维的拉曼光谱图上得到两个分别对应于理想石墨单晶平面振动模式及无定形碳的晶格振动模式吸收峰，表 5.2-3 列出了拉曼的峰位、两峰强度比及微晶大小的数据值。可以看出，辐照后碳纤维表面的微晶平均直径变小，由 5.26 nm 变为 3.85 nm。这说明辐照能量使碳纤维表面原来较规整的点阵结构中产生缺陷，如果某处缺陷过多就会使连续的网状平面中断，甚至某些小单元脱离开原来的位置，成为碎晶片，而且这些碎晶片还可能重新组合，形成新的微晶，最终结果是使微晶平均尺寸变小。这就使微晶的棱角和边缘位置的不饱和碳原子数增加，表面活性增大，有利于纤维与树脂的界面粘接。

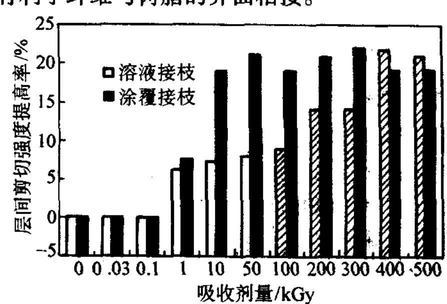


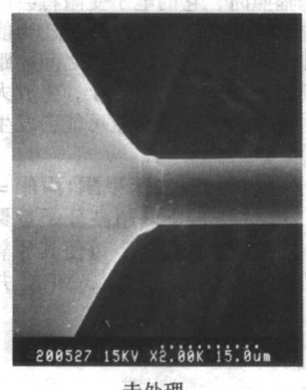
图 5.2-12 吸收剂量对碳纤维复合材料层间剪切强度提高幅度的影响

有机纤维经过辐照处理后，其复合材料的界面结合强度也得到大幅度的提高。当剂量为 10 kGy、接枝液浓度为 4% 时，可使 PBO 复合材料界面粘接性提高 40% 以上。XPS 分析结果表明，辐照后 PBO 纤维表面碳、氧元素含量提高，

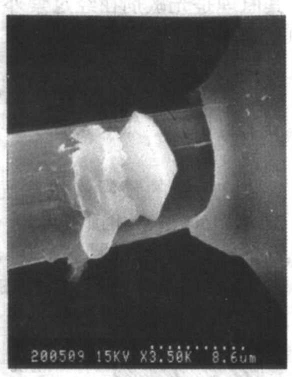
并且含氧基团含量也显著上升，证明辐照时单体接枝到纤维表面，产生化学键合，从而使两相界面黏合性能提高。对PBO纤维表面动态浸润特性测定结果表明，辐照接枝处理后纤维表面自由能增大。从单丝拔出测试后的SEM断口形貌可以清晰地看出，如图5.2-13所示，处理前后，树脂球被拔脱后界面的状况截然不同。未处理的样品树脂球被拔脱后，纤维表面很光洁，几乎没粘有树脂，这说明未经处理的纤维与树脂基体的界面结合较差，在载荷作用下，纤维很容易地就与基体发生脱粘、分离，因而界面剪切强度值较低；经过辐照改性处理树脂球被拔脱后，纤维表面不再光洁，而是粘有许多大小不一、起伏不平的小树脂块，说明强的界面粘接导致树脂基体的局部内聚破坏。

表5.2-3　辐照前后碳纤维拉曼谱峰和微晶尺寸

项目	峰位/cm^{-1}		峰半高宽/cm		R (I_1/I_2)	微晶尺寸/nm
	1	2	1	2		
未辐照碳纤维	1 352	1 580	2.8	2.0	0.91	5.26
辐照后碳纤维	1 356	1 588	4.2	3.2	1.21	3.85



未处理



处理后

图5.2-13　树脂被拔脱SEM断口形貌

利用放射线对纤维进行表面接枝以及纤维内部强化，从而提高纤维本体强度及表面性质，是近年内一种新型的改进技术，这种方法可在常温下进行反应，而且后处理简单无污染，是很有发展前途的一种改性技术。

6　其他处理技术

除了上述的几种表面处理的方法外，还有气相氧化法、聚合物涂层法、化学气相沉积法、电聚合与电沉积法、表面化学接枝法和超声改性等方法。目的都是为了解决复合材料中增强纤维与树脂基体的粘接效果，提高复合材料的各项力学性能，更充分、更广泛地运用到各个领域中。

6.1　气相氧化

气相氧化是采用氧化性的气相介质对纤维表面进行处理的方法。常用的介质有臭氧、空气或空气里加入一定量的氧气，由氧化时间、氧化温度和氧化介质浓度控制纤维的氧化程度，通常气相氧化方法多用来处理碳纤维表面。此方法的特点是设备简单、操作方便、反应快、可连续处理，但反应不易控制、易向纤维纵深氧化，从而导致纤维强度的严重下降，所以需要精心选择氧化条件和严格控制工艺参数。一般在空气中加入二氧化硫、卤素或卤化物可抑制该深度氧化发生。

以臭氧作为气相氧化介质处理碳纤维表面，可将碳纤维/环氧复合材料的层间剪切强度提高到80 MPa。臭氧热分解生成活性极强的新生态氧，进而与碳纤维表面不饱和碳原子反应，生成含氧官能团，使其含氧官能团大幅度增加，其中增加最多的是羧基，而羧基可与树脂的活性基团结合生成很强的化学键，这是界面强度提高的主要原因之一。其工艺参数为：处理温度100～180℃，处理时间30～200 s，含臭氧的氧化性气体流向与碳纤维运行方向同向，臭氧浓度为0.5%～3.0%。

6.2　聚合物涂层

为提高纤维与树脂基体之间的黏合性能，经常采用聚合物涂层浸涂纤维表面的方法，通常涂覆涂层均在纤维表面处理后进行。第一，聚合物涂层使纤维毛丝多、集束性差、不耐折等缺点得以避免，从而提高了纤维强度的发挥程度。第二，由于聚合物涂层溶液的黏度较低，非常容易浸入纤维表面的微小沟槽中去，要比直接用树脂浸润效果好得多。第三，聚合物涂层溶液对处理后的纤维表面起到保护作用，而避免了处理效果的退化效应。第四，若在聚合物涂层中引入特定的官能团还可以进一步改善界面的黏结性。对于碳纤维/环氧复合材料，经常采用的涂层材料有酚醛树脂、糠醇树脂、环氧树脂和聚乙烯醇树脂等。对于聚酰亚胺基体复合材料，可采用聚酰亚胺溶液涂层。通常涂层为纤维重量的1%～2%（纤维直径为6～8 μm），但涂层厚度的控制一直是至关重要的问题。

6.3　化学气相沉积

化学气相沉积是指在高温或还原性气氛中，烃类、金属卤化物等以碳、碳化物、硅化物等形式在纤维表面形成沉积膜或成长晶须，因此，这种工艺有时也叫做“晶须化”。它既可以改善纤维表面的形态结构又可以引入所希望的新元素成分，使之具有某些特殊的性能。最典型的例子是将SiC沉积到碳纤维表面，这样获得的处理效果超过了HNO_3氧化处理的效果，并且大幅度提高了碳纤维及其复合材料的耐热氧化性能。此过程反应复杂，其中有代表性的反应有以下四种：

热裂解反应：$CH_4 \longrightarrow C\downarrow + 2H_2$

氢还原反应：$SiCl_4 + 2H_2 \longrightarrow Si\downarrow + 4HCl$

复合反应：$3SiCl_4 + 4NH_3 \longrightarrow Si_3N_4\downarrow + 12HCl$

与纤维表面反应：$SiCl_4 + 2H_2 + C(\text{纤维}) \longrightarrow SiC\downarrow + 4HCl$

此反应条件也很复杂，气体的种类、载气混合比、流量和炉内气体压力、温度等条件不同，析出物质的形态结构会有很大差别。一般来说，温度越高，在碳纤维表面越易生成β碳化硅晶须，而且纤维表面晶须含量越高，其复合材料的层间剪切强度提高的越多。若温度较低，在纤维表面主要生成碳膜，这种碳膜活性较大，易于被树脂浸润，能提高复合材料的层间剪切强度，而很少损失碳纤维的强度。Modmor-Ⅰ碳纤维表面沉积碳后，其复合材料的层间剪切强度约提高1～2倍。将碳纤维先浸涂0.1%的PPQ溶液，干燥后于1 600℃下裂解得到碳纤维，由此制成的复合材料其剪切强度提高了170%左右。

此法的缺点在于沉积到纤维表面的沉积物可能不均匀，因此影响了处理效果。该方法主要适用于碳、金属及陶瓷基复合材料的纤维表面改性。

6.4　电聚合与电沉积

1）电聚合方法　是以电化学聚合反应来对碳纤维进行物相间改性的技术。与阳极氧化方法相似，将碳纤维作为阳极，在电解液中加入丙烯酸酯类、苯乙烯、醋酸乙烯和丙烯腈等不饱和单体，利用电极反应产生自由基，在碳纤维表面发生聚合。已经过电聚合处理后的复合材料，其层间剪切强度和冲击强度都有一定程度的提高，并且对纤维本身损伤

小。用氮丙啶单体时，复合材料剪切强度大大提高。由于电解液中的单体也会聚合，所以浪费较大。

2）电沉积方法　与电聚合类似，由沉积引入的聚合物进入纤维表面的条纹与孔槽，完全致密地覆盖于纤维表面，充分发挥了纤维表面的物理黏附作用，有助于阻止界面缺陷裂纹的形成，同时由于沉积聚合物上有大量的羧基可与环氧树脂基体形成化学键，因此形成良好黏合性能的界面，使复合材料的剪切强度、耐水性、冲击强度均有改善。

6.5　表面化学接枝

表面化学接枝是通过化学方法在纤维表面的大分子链上引入可以接枝聚合的活性点，然后再引发单体聚合的方法。这种方法应用于有机纤维表面处理的情况较多。

以芳纶纤维为例，根据接枝官能团位置的不同，可分为两类：一类是发生在苯环上的接枝反应；另一类则是取代芳纶纤维表面层大分子链中酰胺键上的氢的接枝反应。

1）苯环上的接枝反应　芳纶纤维中苯环的邻-对位具有反应活性，可与某些亲电取代基团发生 H 的取代反应，因此可在芳纶纤维表面引入一些具有反应活性的极性基团，增加与基体的反应，从而达到改善界面的目的。目前利用发生在苯环上的反应改善芳纶纤维的方法有两种：一种是硝化还原反应引入氨基，另一种则是利用氯磺化反应引入氯磺酸基团，以便进一步引入活性基团。

硝化还原反应是将芳纶纤维浸在硝化介质中，在苯环上引入硝基，随后在一定介质中用硼氢化钠等还原剂将硝基还原成氨基，从而在纤维表面引入了极性基团，促进树脂对纤维的润湿，提高界面粘接性能。不同的硝化介质、不同还原试剂处理方法对芳纶纤维复合材料界面性能都有重要的影响。在反应过程中，可通过调整 HNO_3 的浓度来控制芳纶纤维表面引入氨基的含量。通过研究发现，以 HNO_3/H_2SO_4 为硝化试剂，以醋酸酐/醋酸为溶剂，反应温度控制在 10～20℃，反应 2 h 后，再以 $NaBH_4$ 为还原剂，以 KH_2PO_3 和 Na_2HPO_4 为催化剂，在室温下反应 3 h，这种条件处理 Kevlar 纤维后，其复合材料的韧性提高幅度是最大的，且界面剪切强度最高达到 56.7 MPa ± 3.1 MPa，比未处理纤维提高 33%。

氯磺化反应是发生在苯环上的另一种取代反应，在芳纶纤维表面引入—SO_2Cl 基团，随后与含有反应活性官能团（如—NH_2、—OH 等）反应，在芳纶纤维表面接枝上极性基团，如图 5.2-14 所示。

$ClSO_2OH$　SO_2Cl　RNH_2　H_2O　R′OH
SO_2NHR　SO_2OH　SO_2OR'

图 5.2-14　氯磺化反应及随后发生的化学反应示意图
（其中 R 可以是—H、—$CH_2CH_2CH_3$、—（$CH_2CH_2NH_2$）$_n$$CH_2CH_2NH_2$、—$CH_2COOH$、—$CH_2CH_2OH$；R′可以是—$CH_3$、—$CH_2CH_3$）

发生在苯环的硝化还原反应、氯磺化反应在改变芳纶纤维表面结构、增加纤维润湿的表面积、降低表面自由能、提高界面强度等方面都是很有效的。但这两种方法都存在着反应不易控制，易损伤纤维的缺点。

2）酰胺上活泼 H 的取代反应　芳纶纤维表面酰氨基团的 H 可以被其他亲电基团所取代而在纤维表面引入极性基团，如被异氰酸酯类取代而引入氨基，也可以发生金属化反应引入具有反应活性的官能团，改善纤维表面状态，提高复合材料的力学性能。当接枝在纤维上的分子链不同时，引起的界面粘接性能也是不同的。表面接枝长链的、含有极性官能团较多的分子链时，可显著提高材料的界面强度，芳纶纤维表面接枝上$[(CH_2)_6NHCONH]_2-(CH_2)_6NH_2$ 时可使界面剪切强度提高 43%，而接枝异氰酸酯可使界面剪切强度提高 65%，如采用 2，4-甲苯二异氰酸酯与芳纶纤维进行接枝反应，可使短梁剪切强度从 40 MPa 提高到 54.4 MPa。聚对苯二甲酰对苯二胺（PPTA）纤维表面与二异氰酸酯反应在纤维表面接枝上己胺的研究表明，纤维表面引入的氨基并不与环氧基体反应，改性后材料的粘接性能提高主要是由界面附近基体的模量提高以及界面处起始裂纹的尺寸降低而引起的。

金属化反应是利用二甲基亚砜与 NaH 反应生成 Na^+，利用 Na^+ 取代 PPTA 中酰胺上的 H，随后 PPTA 正离子与脂肪族或芳香卤代烃反应，引入环氧基团等反应性官能团。改性后 Kevlar-49 复合材料界面强度都有所提高，如表 5.2-4 所示。

表 5.2-4　Kevlar－49/环氧单丝拔出实验的临界长度和界面剪切强度

Kevlar－49 的表面处理	临界长度/mm	界面剪切强度/MPa
丙酮表面清洗	1.03	8.96
环氧氯丙烷改性	0.58	14.3
羟甲基化反应	0.42	20.0
环氧反应	0.27	31.5

表面接枝方法处理芳纶纤维的效果比较显著，可以改善复合材料的界面剪切性能，并可以通过单体或聚合条件的选择，按人为需要形成不同特性的界面层，很有理论意义。但由于纤维需经一系列化学处理，所以工业上难以实现连续化改性。

6.6　超声波改性

在连续纤维浸胶后，引入超声波作用，如图 5.2-15 所示，以改善连续纤维缠绕成形复合材料的界面结合质量。该方法的实质是物理强迫浸润机制：第一，由于超声波的空化作用去除了纤维表面吸附的气泡；第二，超声波的声流以及激波的作用，去除了纤维表面吸附的杂质及污物，因而减少了界面区的薄弱点，相对增大了粘接界面；第三，由于空化、声流及激波的共同作用，刻蚀了纤维表面，使表面凸凹不平，粗糙度增加，增大了纤维与树脂之间界面的机械铰合力，物理作用增强；第四，空化作用产生的瞬时高温、高压，将树脂打入纤维表面的孔隙中，改变了纤维表面性能，在纤维表面引入极性官能团，增加了纤维与树脂之间的化学键合，从而使界面剪切强度得以提高。

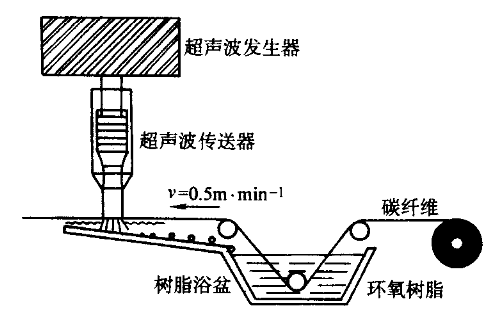


图 5.2-15　缠绕工艺中界面超声波改性示意图

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

图 5.2-16 为 T-600 碳纤维/环氧体系经超声波不同功率参数作用下复合材料的界面剪切强度的变化。可以看出经过超声波处理后，界面剪切强度最大提高了 40% 以上，效果非常显著。而且，这种处理方法基本不受纤维表面涂层的影响。

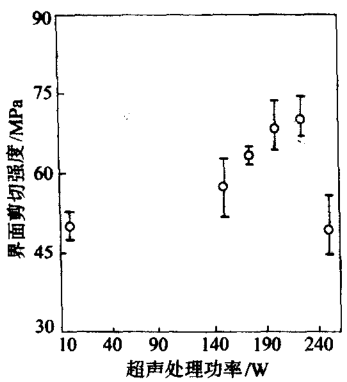


图 5.2-16 超声处理功率对碳纤维/环氧树脂复合材料界面剪切强度的影响

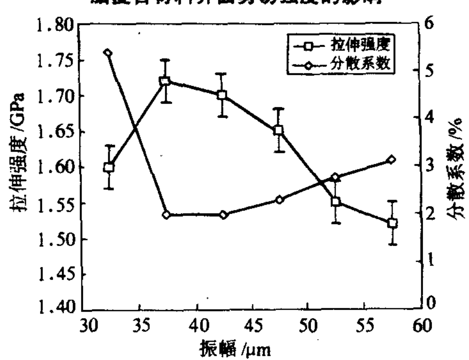


图 5.2-17 NOL 环抗拉强度与超声振幅的关系

除功率以外，超声波振幅对处理效果也会产生很大的影响。图 5.2-17、图 5.2-18 分别为在线连续处理芳纶/环氧体系制成诺尔环（NOL）复合材料的拉伸、剪切性能随超声振幅的变化。可以看出：随着超声振幅的增加，芳纶/环氧 NOL 环复合材料的拉伸强度增加，在振幅为 30 μm 时，拉伸强度达到最大 1.72 GPa。振幅过大时，拉伸强度降低，当振幅超过 50 μm 时，超声处理后复合材料的拉伸强度低于未处理样品。另一方面，超声处理后，拉伸强度的分散系数随超声振幅的增加呈现先降后升的变化趋势。进一步说明，适当的超声作用的确改善了两相界面的粘接状况，稳定了材料的性能；过强的超声作用，由于超声波的微扰效应在界面上引入更多的气泡，降低了材料的界面结合程度。层间剪切强度随超声振幅的变化趋势与材料的拉伸性能变化趋势基本一致，处理后比未处理提高了 12%。

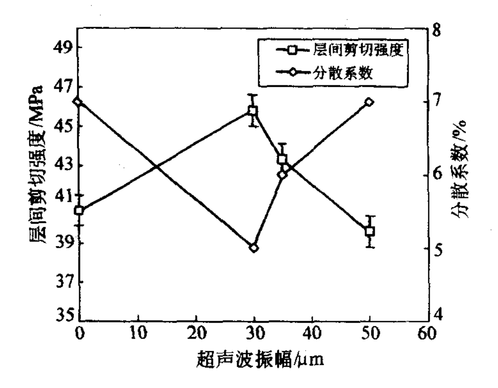


图 5.2-18 超声振幅对芳纶纤维/环氧复合材料层间剪切强度的影响

当超声振幅达到一定时，超声对材料的正面作用起主导作用，从而材料的性能得到稳定和提高；而当振幅过大时，则超声对材料的负面作用占主导，从而材料的性能降低。超声波与材料体系及负载作用的有效匹配是决定处理效果的关键。超声波处理方法操作简便、可实现连续、在线改性，该方法还可应用于金属基复合材料及热塑性树脂基复合材料体系的界面改性。

总之，材料改性的处理方法还有很多，而且还在不断地发展进步。一种行之有效的处理方法应该具有改性效果好、效率高、节能、环保等特点，并且能够与工业生产相配合。

编写：黄玉东（哈尔滨工业大学）

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

第3章　金属基复合材料的界面

1　金属基复合材料界面的分类

1.1　界面的分类

对于金属基复合材料，其界面比聚合物基复合材料复杂得多。金属基复合材料界面的类型取决于增强体和金属基体材料本身的特性及复合工艺条件。根据增强材料与基体的相互作用情况，金属基复合材料的界面可以归纳为表 5.3-1 所示的三种类型。

第一类界面的特征为金属基体和增强体之间既不反应也不互相溶解，界面相对比较平整。

第二类界面的特征为金属基体和增强体之间彼此不发生界面化学反应，但浸润性好，能发生界面相互溶解扩散，基体中的合金元素和杂质可能在界面上富集或贫化，形成犬牙交错的溶解扩散界面。

第三类界面的特征为金属基体和增强体之间彼此发生界面化学反应，生成新的化合物，形成界面层。

取决于复合工艺条件、加工和使用条件，实际复合材料中的界面可能不是单一的类型，而是以上三种类型的组合。

此外，各类界面间并没有严格的界限，在不同条件下同样组成的物质，或在相同条件下不同组成的物质可以构成不同类型的界面。例如表 5.3-1 中类型一的 Al-B 复合材料体系，从热力学观点看它们是可能发生反应的，但由于氧化膜的保护作用，造成了反应的动力学障碍，如果工艺参数控制恰当，不使保护膜破坏，可以形成第一类界面；但如果保护膜破坏则形成第三类界面。又如在 Cu-W 复合材料中，如果基体是纯铜，形成第一类界面；如果基体是 Cu-Cr 合金，形成第二类界面；如果基体是 Cu-Ti 合金，则合金中的 Ti 将与 W 发生反应而形成第三类界面。

表 5.3-1　金属基复合材料的界面类型

类型一	类型二	类型三
金属基体和增强体既不反应也不互相溶解	金属基体和增强体不反应但互相溶解	金属基体和增强体之间发生反应生成界面反应物
Cu-W	Cu-Cr 合金-W	Cu-Ti 合金-W
$Cu-Al_2O_3$	Nb-W	$Ti-Al_2O_3$
$Ag-Al_2O_3$	Ni-C	Ti-B
Al-B（表面涂 BN）	Ni-W	Ti-SiC
Al-不锈钢		$Al-SiO_2$
Al-B		Al-C（在一定温度下）
Al-SiC		$Mg-Al_{18}B_4O_{33}W$
Mg-SiC		

1.2　界面的结合机制

为了使复合材料具有良好的性能，需要在增强体与基体界面上建立一定的结合力。界面结合力是使基体与增强体从界面结合态脱开所需的作用于界面上的应力，它与界面的结合形式有关，并影响复合材料的性能。如碳纤维增强铝基复合材料中，在不同界面结合受载时，如果结合太弱，纤维就大量拔出，强度低；结合太强，复合材料脆断，既降低强度，又降低塑性；只有结合强度适中的复合材料才呈现高强度和高塑性。

界面的结合力有三类：机械结合力，物理结合力和化学结合力。机械结合力就是摩擦力，它决定于增强体的比表面、粗糙度以及基体的收缩。比表面和粗糙度越大，基体收缩越大、摩擦力也越大。物理结合力包括范德华力和氢键。化学结合力就是化学键，它在金属基复合材料中有重要作用。

根据上面的三种结合力，金属基复合材料中的界面结合基本可分为四类，即：①机械结合；②共格和半共格原子结合；③扩散结合；④化学结合。

1）机械结合　基体与增强体之间纯粹靠机械结合力连接的结合形式称为机械结合。它主要依靠增强材料粗糙表面的机械“锚固”力和基体的收缩应力来包紧增强材料产生摩擦力而结合。结合强度的大小与纤维表面的粗糙程度有很大关系，界面越粗糙，机械结合越强。例如，用经过表面刻蚀处理的纤维制成的复合材料，其结合强度比具有光滑表面的纤维复合材料约高 2～3 倍。但这种结合只有当载荷应力平行于界面时才能显示较强的作用，而当应力垂直于界面时承载能力很小。因此，具有这类界面结合的复合材料的力学性能差，除了不大的纵向载荷外，不能承受其他类型的载荷，不宜作结构材料用。事实上由于材料中总有范德华力存在，纯粹的机械结合很难实现。机械结合存在于所有复合材料中。既无溶解又不互相反应的第一类界面属这种结合。

2）共格和半共格原子结合　共格和半共格原子结合是指增强体与基体以共格和半共格方式直接原子结合，界面平直，无界面反应产物和析出物存在。金属基复合材料中以这种方式结合的界面较少。

在挤压铸造碳化硅晶须增强镁基（SiCw/AZ91）复合材料以及碳化硅晶须增强铝基复合材料中，碳化硅晶须和镁、铝合金基体之间存在一些优先晶体学位向关系，具有晶体学位向关系的界面是一种半共格匹配的原子结合界面，碳化硅晶须和镁合金的低指数密排面穿过界面互相结合，界面应变能和结合能降低，导致高界面结合强度。图 5.3-1 为具有晶体学位向关系的 SiCw-AZ91 界面的 HREM 照片，可以看到，镁合金基体和碳化硅晶须的晶面在界面处紧密结合，仅存在少量的晶格错配，表明这些具有晶体学位向关系的界面为低能界面，界面结合强度较高。

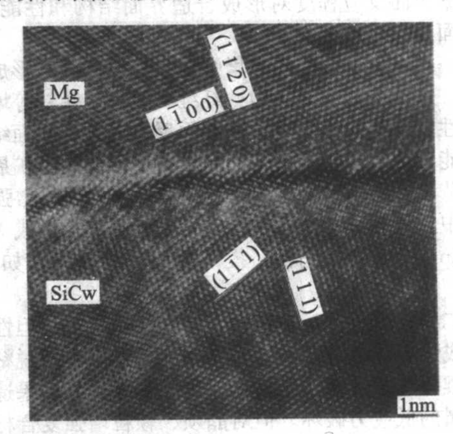


图 5.3-1　挤压铸造 SiCw/AZ91 复合材料界面的 HREM 照片

自生增强体金属基复合材料的界面为增强体和基体直接原子结合界面，界面处完全无反应产物或析出相，如 TiB_2/

NiAl 自生复合材料中，TiB_2 与 NiAl 的界面为直接原子结合。

3) 扩散结合　某些复合体系的基体与增强体虽无界面反应但可发生原子的相互扩散，此作用也能提供一定的结合力。

扩散结合是基体与增强体之间发生润湿，并伴随一定程度的相互溶解（也可能基体和增强物之一溶解于另一种中）而产生的一种结合。一般增强材料与基体具有一定润湿性，在浸润后产生局部的互溶才有一定结合力。如果互相溶解严重，以至于损伤了增强材料，则会改变增强材料的结构，削弱增强材料的性能，从而降低复合材料的性能。

这种结合与表5.3-1中的第二类界面对应，是靠原子范围内电子的相互作用产生的。增强体与基体的相互作用力是极短程的，因此要求复合材料各组元的原子彼此接近到几个原子直径的范围内才能实现。由于增强体表面吸附的气体以及增强体表面常存在氧化物膜都会妨碍这种结合的形成，这时就需要对增强体表面进行超声波法等预处理，除去吸附的气体，破坏氧化物膜，使增强体与基体的接触角小于90°，发生浸润和局部互溶以提高界面结合力。

4) 化学结合　它是基体与增强体之间发生化学反应，在界面上形成化合物而产生的一种结合形式，由反应产生的化学键合提供结合力，它在金属基复合材料中占有重要地位，第三类界面属这种结合形式。

大多数金属基复合材料，在热力学上是非平衡体系，也就是说增强材料与基体界面存在化学势梯度。这意味着增强材料与基体之间只要存在有利的动力学条件，就可能发生增强材料与基体之间的化学反应，在界面形成新的化合物层，也就是界面层。

金属基复合材料的化学反应界面结合是其主要结合方式。碳（石墨）/铝、碳（石墨）/镁、氧化铝/镁、硼/铝、碳化硅/铝、碳化硅/钛、硼酸铝/铝、硼酸铝/镁等一些主要类型的金属基复合材料，都存在界面反应的问题。它们的界面结构中一般都有界面反应产物。例如，在硼纤维增强钛基复合材料中界面化学反应生成 TiB_2 界面层，碳纤维增强铝基复合材料中的界面反应生成 Al_4C_3 化合物。在许多金属基复合材料中，实际界面反应层往往不是单一的化合物。Al_2O_3 纤维增强 Al-Li 铝合金时，在界面上有两种化合物：α-$LiAlO_2$ 和 $LiAl_5O_8$ 存在；而硼纤维增强含 Al 钛合金中界面反应层也存在多种反应产物。

界面反应通常是在局部区域中发生的，形成粒状、棒状、片状的反应产物，而不是同时在增强体和基体相接触的界面上发生层状物，只有严重界面反应才可能形成界面反应层。根据界面反应程度对形成合适界面结构和性能的影响，可将界面反应分成三类。

第一类：有利于基体与增强体浸润、复合和形成最佳界面结合。这类界面反应轻微，纤维、晶须、颗粒等增强体无损伤和性能下降，不生成大量界面反应产物，界面结合强度适中，能有效传递载荷和阻止裂纹向增强体内部扩展，界面能起调节复合材料内应力分布的作用。SiC 晶须增强镁基复合材料中，镁与 SiC 表面的黏结剂发生反应，形成 MgO、可改善 SiCp 与 Mg 的浸润性，提高界面结合强度，如图5.3-2所示。

第二类：有界面反应产物，增强体虽有损伤但性能不下降，形成强界面结合。在应力作用下不发生界面脱粘，裂纹易向纤维等增强体内部扩展、呈现脆性破坏。结果造成纤维增强金属的低应力破坏。但对晶须、颗粒增强复合材料、这类反应则是有利的。图5.3-3a 为挤压铸造态硼酸铝晶须增强 AZ91 镁基复合材料，它是硼酸铝晶须与镁基体发生界面反应形成界面反应产物 MgO 的 TEM 形貌。

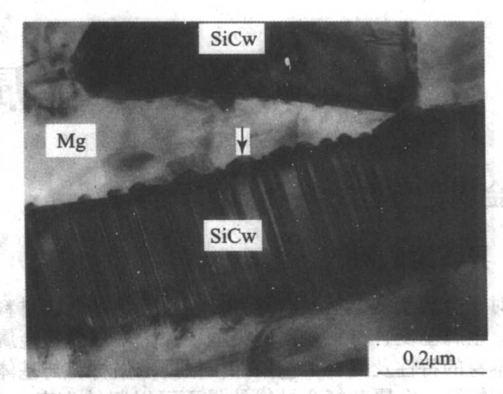
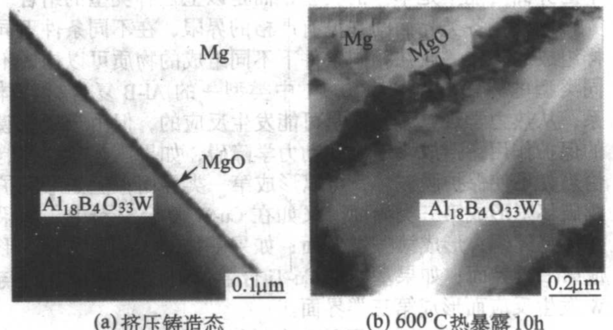


图5.3-2　SiCw/AZ91 复合材料界面的弥散分布 MgO 界面反应物

第三类：严重界面反应，有大量反应产物，形成聚集的脆性相和脆性层，造成增强体严重损伤和基体成分改变，强度下降，同时形成强界面结合。复合材料的性能急剧下降，甚至低于基体性能、这类反应必须避免。图5.3-3b 为硼酸铝晶须与镁基体在600℃热暴露10 h后发生严重的界面反应，形成大量块状 MgO 反应产物的 TEM 形貌。

对于制备高性能金属基复合材料、控制界面反应程度到形成合适的界面结合强度极为重要。即使界面反应未造成增强体的损伤和形成明显的界面脆性相、只造成强界面结合也是十分有害的，这对连续纤维增强复合材料尤为重要。



(a) 挤压铸造态　(b) 600°C热暴露10h

图5.3-3　硼酸铝晶须增强 AZ91 复合材料 TEM 界面形貌

一般情况下，金属基复合材料是以界面的化学结合为主、有时也有两种或两种以上界面结合方式并存的现象。

2　金属基复合材料界面反应热力学与动力学

在一般情况下金属基复合材料是在较高的温度下制造的，温度范围通常稍低于或稍高于基体的熔点，或者在基体合金的固相线和液相线之间，因此基体和增强体之间的相互作用往往不可避免，生成严重影响复合材料性能的化合物。因此也就有了界面反应的化学相容性问题。化学相容性是指组成复合材料的各组元之间有无化学反应和反应速度的快慢，它包括热力学相容性与动力学相容性。

2.1　界面反应的热力学相容性

决定热力学相容性的关键因素是温度。热力学相容性温度比较直观的可由相图中得到。但是比较实用的相图很少，所以具体的复合材料体系中的相容性问题一般只能通过实验来解决。下面以几种常用的金属基复合材料为例说明。

(1) 铝及铝合金基复合材料

铝及铝合金由于重量轻、力学性能好，是一种广泛应用的结构材料。可作为铝合金增强体的材料一般包括：碳纤维、硼纤维、碳化硅（包括纤维、晶须和颗粒）、氧化铝（包括纤维、晶须和颗粒）以及不锈钢丝。

1) 铝-碳系　到目前为止，还没有 Al-C 系相图，但已

知此系中有一稳定化合物，其分子式为 Al_3C_4，具有斜方六面体晶格。在室温到 2 000 K 的温度范围内，Al 与 C 反应生成 Al_3C_4 的标准生成自由能为负值。深入的研究表明，Al_3C_4 的成分不定，成分可在不大范围内变化。Al 与 C 在低温下开始反应，但速度非常缓慢。随着温度的上升，反应越来越剧烈，生成的 Al_3C_4 量也越来越多。两者明显作用的温度根据基体成分和碳的结构不同，约在 400～500℃之间。

碳在固态和液态铝中的溶解度都不大。固态时的固溶度为 0.015%（质量分数）；而在 800℃、1 000℃、1 100℃、1 200℃时的溶解度分别为 0.1%、0.14%、0.16%、0.32%（质量分数）。

2）铝-硼系　铝-硼系生成三个化合物：AlB_2，AlB_{10}，AlB_{12}。它们在高温都不稳定，AlB_2 和 AlB_{12} 的分解温度分别为 975℃和 2 070℃，但它们在室温是稳定的化合物；AlB_{10} 的稳定温度范围为 1 660～1 850℃。在铝-硼系复合材料中，AlB_2 和 AlB_{12} 可能都存在。

硼在铝中的溶解度很小，固态时的最大固溶度为 0.025%（质量分数），730℃和 1 300℃时的溶解度分别为 0.09% 和 2.0%（质量分数）。

3）铝-碳化硅系　Al-SiC 体系按下式进行反应：$4Al + 3SiC = Al_4C_3 + 3Si$。此式的标准自由能变化为 -15 kJ/mol，因此，反应的推动力是不大的。温度在 620℃以下时，Al 实际上与 SiC 不作用。向 Al 中添加 Si 可以抑制在更高温度时 SiC 与固态和液态铝之间的反应，改善相容性，因而可以采用液态法来制造铝-碳化硅复合材料。铝对碳化硅的润湿性不好。

4）铝-氧化铝系　在 1 000℃以下铝对氧化铝的润湿性差，用液态法制造 Al_2O_3 复合材料时，Al 又与 Al_2O_3 发生化学反应。向 Al 中添加合金元素锂〔<3%（质量分数）〕，即可抑制反应，又改善铝对氧化铝的润湿性。

（2）钛及钛合金基复合材料

钛和钛合金的密度小、力学性能好、熔点比较高，是理想的中温使用的复合材料基体。

1）钛-硼系　Ti-B 系中生成两种化合物：在高温和室温都稳定的 γ-TiB_2，以及在一定温度范围内稳定的 δ-TiB。因此 Ti 与 B 在热力学上是不相容的，反应产物为 TiB_2。B 和 Ti 的相互固溶度都很小，750～1 300℃时硼在钛中的固溶度不大于 0.053%（质量分数），1 670℃±25℃的溶解度稍大于 0.13%（质量分数）。

2）钛-碳化硅系　Ti-SiC 体系中 Ti 与 SiC 发生化学反应，生成 TiC、Ti_5Si_3、$TiSi_2$ 及更复杂的化合物。因此，它们是不相容的。

3）钛-碳系　Ti-C 系中有一稳定的可变组成的化合物 TiC_{1-x}（$0 < x < 0.05$），熔点约 3 080℃（在此点含 C 为 16.5%（质量分数）），因此 Ti 与 C 是不相容的。600℃、800℃、920℃时 C 在 α-Ti 中的固溶度分别为 0.12%、0.27%、0.48%（质量分数），而在 900℃、1 400℃、1 750℃时 C 在 β-Ti 中的溶解度分别为 0.15%、0.27%、0.8%（质量分数）。

（3）镁和镁合金基复合材料

纤维增强镁基复合材料是比强度和比模量最高的金属基复合材料。

1）镁-碳系　Mg-C 系中生成两种化合物 Mg_2C_3 和 MgC_2，它们在常温下稳定，但在高温下都不稳定，其分解温度分别为 660℃和 600℃。高于 600℃时 MgC_2 分解成 Mg 和石墨，高于 660℃时 Mg_2C_3 分解成 Mg 和石墨。镁和碳是不相容的，温度高于 450℃，两者的反应已经很显著。液态镁对碳的润湿性差。

2）镁-硼系　镁和硼生成若干种化合物，其中最典型的是与 AlB_2 具有相同六方晶格的 MgB_2，它在小于 1 050℃稳定。此外还有 MgB_4、MgB_6、MgB_{12} 及介于后两者之间的若干种化合物。MgB_6 和 MgB_{12} 的稳定温度分别为 1 150℃以下及 1 700℃以上。依此从热力学上讲镁与硼是不相容的，生成若干种在常温下稳定的化合物。

由上面的分析可知，大部分金属基复合材料的基体与增强物在热力学上是不相容的。

2.2 界面反应的动力学相容性

由于绝大多数有前景的复合材料体系在热力学上不相容，人们致力于减慢基体与增强体之间相互作用速度的研究，达到动力学相容性，得到有实际应用价值的金属基复合材料。复合材料各组分之间发生相互作用可能有两种情况：生成固溶体，生成化合物。

（1）基体与增强体之间不生成化合物，只生成固溶体

这种情况并不导致复合材料性能的急剧下降，主要的危险是增强体的溶解消耗。在假设增强体扩散的前提下，如果金属基体中增强物的原始浓度为零，基体表面上增强体原子的浓度在整个过程中保持不变，并等于其在该温度下在基体中的极限浓度，基体至少是半无限物体，扩散系数与浓度无关。根据菲克第二定律：

$$C = C_0(1 - \exp X/2\sqrt{D\tau}) \tag{5.3-1}$$

式中，C 为 τ 时间基体与增强体接触面 X 处扩散（增强）物的浓度；C_0 为扩散物在基体中的极限浓度；D 为扩散系数。扩散系数 D 与温度的关系可用阿累尼乌斯方程式表示：

$$D = A\exp(-Q/RT) \tag{5.3-2}$$

式中，A 为常数；Q 为扩散激活能。根据式（5.3-1）和式（5.3-2）可以计算在一定温度下和一定时间后复合材料中扩散带的厚度。

（2）基体和增强物之间生成化合物

基体和增强体发生化学反应、生成化合物时，如果假设化合物层均匀，则化合物层厚度 X 与时间 τ 之间有下列抛物线关系式：

$$X^n = K\tau \tag{5.3-3}$$

式中，n 为抛物线指数；K 为反应速度常数。这个关系式导出的前提是反应是由参与反应的组分通过反应层的扩散过程控制的。K 与温度的关系遵循阿累尼乌斯关系式，依此上式可以改写为：

$$X = A\exp(-Q/RT)\sqrt[n]{\tau}$$

考虑到用作动力学研究的试样，在其制造过程中在界面上已经建立了一定厚度的反应层 X_i，引入当量时间 τ_e，则式（5.3-3）改写为：

$$(X + X_i)^n = K(\tau + \tau_e) \tag{5.3-5}$$

在金属基复合材料中大部分界面结合是靠基体和增强体间生成的化合物。为了有效地传递载荷，要求整个截面连续、结合牢固，即所谓的力学连续性；为了能有效地阻断裂纹，又要求界面不连续、结合适度。界面的结合状态和结合强度常常用化合物的数量、也即化合物层的厚度来衡量。化合物数量较少，界面结合太差，它将不能有效传递载荷，因而不能充分发挥增强物的作用；化合物太多，界面结合过强，将改变复合材料的破坏机制。为了兼顾有效传递载荷和阻止裂纹两个方面，必须要有最佳的界面结合强度，也即最佳的化合物层厚度。对于纤维增强复合材料的计算公式为：

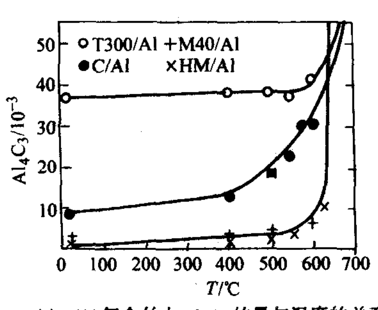
$$\delta_e^* = \frac{d_f}{2}\left[\sqrt{1 + \left(\frac{E_f\bar{\sigma}_{ul}^n}{E_l\bar{\sigma}_{uf}}\right)^{\beta_l}} - 1\right] \tag{5.3-6}$$

式中，δ_e^* 为化合物层的临界厚度；d_f 为纤维直径；$\bar{\sigma}_{uf}$ 为纤维的平均拉伸强度；E_f 和 E_l 分别为纤维和化合物层的弹性模量；β_l 为化合物层的 Weibull 系数，表示化合物层中的强度分布；$\bar{\sigma}_{ul}^n$ 为化合物层归一化了的平均拉伸强度。

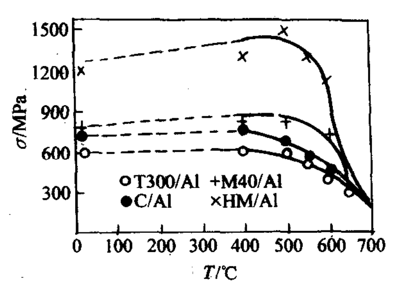
针对大部分界面的化学反应，所生成的化合物厚度都很

大，应设置增强体和基体之间化学反应的障碍，降低反应速度或反应产物的生长速度，而这最有效的办法就是增强体的表面涂覆处理，以及添加合金元素；或者采用强化的工艺方法，减少基体与增强体在高温下的接触时间，从而控制化合物的厚度低于临界值。下面就一些界面进行讨论：

31）铝-碳系　根据碳纤维的结构及基体的成分，两者发生明显作用的温度为400～500℃。纤维的石墨化程度高，作用温度也高，未经石墨化处理的纤维在较低温度下开始与基体发生明显作用。图5.3-4是纤维种类和温度与生成的反应物 Al_4C_3 量和复合材料拉伸强度之间的关系。现有的铝-碳复合材料的所有制造方法的工作温度都在500℃以上，不论哪类纤维与基体的反应都不可避免。



(a) C/Al复合丝中 Al_4C_3 的量与温度的关系



(b) C/Al复合丝拉伸强度和温度的关系

图5.3-4 纤维种类和温度对C/Al复合材料界面反应与拉伸强度的影响

在碳纤维上涂覆金属，特别是能与碳容易产生碳化物的金属，能起一定的扩散阻挡层作用，例如Ti、Nb、Hf、Zr等。这些金属密度都很大，并且为了比较有效地起到动力学阻碍作用，涂层必须有一定的厚度，这最终将增加复合材料的密度。用化学气相沉积法在碳纤维上涂碳化物涂层及氮化物涂层均能起扩散阻挡作用，其中尤其以SiC的效果最好。

与碳纤维表面涂覆相比，在基体中添加合金元素是比较简单和廉价的改善动力学的方法，原则上向基体中加入能与碳生成碳化物的元素都能改善动力学相容性，因为碳纤维表面上生成的碳化物都是有效的扩散阻挡层。这些元素有Cr、Ce、V、Nb、Si、Mo、Fe、Ta、Ti、W、Hf、Co、Mn等。

2）铝-碳化硅系　由于反应 $3SiC+4Al \rightarrow Al_4C_3+3Si$ 的标准自由能变化是个不大的负值，因此Al-SiC系是比较稳定的，低于620℃时实际上两者不作用。SiC纤维增强铝基复合材料的制造温度或者低于基体的熔点，或者虽然温度较高、但接触时间较短，依此通常不必担心生成过量有害化合物而严重损伤复合材料的性能。但SiC颗粒增强铝基复合材料多在液态下制造，且接触时间也相对较长，有时还需二次加工，SiC颗粒与铝基体的相互作用便不可忽略。SiC与Al的反应动力学可用下式表示：

$$a = b + 57\,106\exp(-5\,308.6/T)\exp[-28.2/\tau(T-902.9)] \tag{5.3-7}$$

式中，a 为材料中Si的质量百分比；b 为基体中原有的Si的质量百分比；τ 为时间。严格控制温度即向基体中添加Si都可减少反应产物的量。

3 金属基复合材料界面对基体结晶形核的影响

3.1 金属基复合材料界面对基体形核的影响

(1) 不同增强体-金属体系中α (Al) 相形核状况

常见的复合材料体系中增强体对α (Al) 相的形核作用如表5.3-2所示。在失重条件下对含 TiB_2 和 $TiAl_3$ 的复合材料的重熔凝固组织研究发现，TiB_2 分布在晶内和晶界，而 $TiAl_3$ 仅分布在晶内，由此推测 TiB_2 和 $TiAl_3$ 可以促进α (Al) 相的形核。由于复合材料内增强体间隙较小，间隙大小对基体形核的影响值得关注。在 Al_2O_3/Al-Cu中，α (Al) 在间隙内形核，并且α (Al) 相更倾向于在大纤维间隙内形核。通过模拟计算表明纤维间隙尺寸减小时，枝晶尖端半径减小。这表明纤维间隙尺寸也会影响到复合材料的形核过程。

表5.3-2 增强体对α (Al) 相结晶形核的影响

复合材料体系	能否促进α (Al) 相形核
Al_2O_3f/ZA22	否
SAFILL/Al-Cu-Si	否
Al_2O_{3f}/Al-Cu	否
SiCp/Al-Si	否
TiC，Ti_2C/Al	是
Cp/Al-Si	否
SiCp/AZ91	是 (Mg相)
SiC_f/Al-Cu	否
Al_2O_{3f}/ZA22	否
TiB_2，$TiAl_2$-Al	是
TiB_2，$TiAl_3$-Al	是

关于增强体对α (Al) 相形核所起的不同作用，一些研究认为，在SiCp/Al-Si复合材料中SiC颗粒不能作为α (Al) 相形核的界面，原因在于降温过程中SiC颗粒温度稍高于周围液相温度。从α (Al) 相为非小面相，而SiC颗粒为小面相可以说明，由于两相晶体结构的差异，使得α (Al) 相难以在SiC颗粒表面形核。在 C_f/Al-4.5Cu复合材料中发现，α (Al)在C纤维间隙内形核，而 Al_2Cu 相在C纤维表面上形核，结果 Al_2Cu 相由合金中粗大的块状转变为复合材料中的颗粒状。

在SiCw/LD2和SiCw/AZ91复合材料中发现，SiCw-Al、SiCw-Mg之间均存在优先的晶体位向关系，但并没有特定的位向关系。通过高温氧化的方法在SiC颗粒表面生成 SiO_2 层，然后用于制备铝基复合材料，发现复合材料的界面结合得到改善。在硼酸铝晶须（ABOw）表面沉积Mg后制备铝基复合材料，解决了晶须与基体中Mg元素反应的问题。对复合材料内的增强体进行了表面处理后，基体金属在增强体表面凝固方式发生变化，这种凝固方式的转变是否会造成复合材料界面结合方式和材料性能的变化，这方面的研究无疑是十分有益的。

随着镁基复合材料的研究越来越受到人们的重视，对其凝固过程的研究也有一定的进展，特别是增强体对基体形核行为影响的研究，加深了人们对镁基复合材料组织性能的认

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

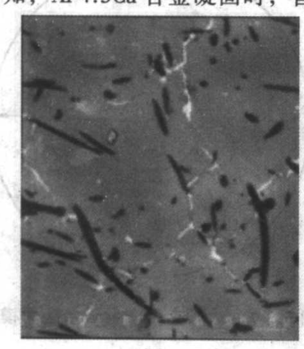
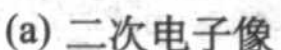
识。在 SiCp/AZ91 复合材料中发现 $(111)_{SiC}$ 与 $(0001)_{Mg}$ 的错配度仅为 4%，从而表明 SiC 颗粒可以作为 α（Mg）相非均质形核界面。另外 SiC 颗粒可以阻碍 α（Mg）相的长大；含量增大，则阻碍作用增强，使得最终材料内的晶粒大小与增强体含量紧密相关：对 10vol% SiCp/AZ91 复合材料，α（Mg）细化了 67%，这是由于 SiC 颗粒既促进了 α（Mg）相的非均质形核，又阻碍其长大；而对 0.5vol% SiCp/AZ91 复合材料，晶粒仅细化了 37%，原因在于颗粒提供了非均质形核的场所，但对晶粒长大的阻碍作用则较弱。

为了获得平衡凝固条件下的组织，将 20% Al_2O_{3f}/Al-4.5Cu 复合材料重熔后炉冷，经抛光、喷碳后采用电子探针（EPMA）分析 Cu 元素的分布。图 5.3-5a 为复合材料二次电子像，在炉冷条件下不能得到典型的 Al-Al_2Cu 共晶，只能获得不连续分布的不规则块状白色相，背散射（图 5.3-5b）和面扫描（图 5.3-5c）都显示该白色相为富 Cu 组织。图 5.3-5a 还表明除了晶界外，富 Cu 相大多数分布在纤维表面。从 Al-Cu 合金相图可知，Al-4.5Cu 合金凝固时，首先结晶 α（Al）相，随后结晶 Al-Al_2Cu 共晶；由于富 Cu 的 Al-Al_2Cu 共晶大多分布在纤维表面或晶界，这也间接表明先共晶的 α（Al）相是在纤维间隙内而不是纤维表面形核的。

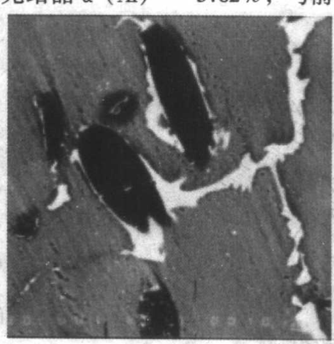
（2）不同增强体-金属体系中 Si 相形核状况

常见的增强体-金属体系中 Si 相的形核状况如表 5.3-3 所示。可以看出，目前关于增强体对 Si 相形核作用的认识还存在不同的看法。

对 Al-Si 合金来说，变质剂对 Si 相凝固过程的影响以及极端条件下（例如表面快速重熔）Si 相的形核和长大过程等问题，目前仍有争论。针对 Al_2O_3p/Al-Si 复合材料中 Si 相的形核问题，研究认为影响金属在既成固相界面非均质形核的有两个因素，晶格错配度和界面能。计算表明，Si（fcc 点阵，$a = 0.543\ 1$ nm）与 Al_2O_3（六方点阵，$a = 0.475\ 89$ nm，$c = 1.299$ nm）之间线性错配度为 12.4%，由此判断 Al_2O_3 本质上不利于 Si 相的形核。另外一些研究认为 Al_2O_3 可以作为 Si 相形核界面，某些位向下 Si 与 Al_2O_3 的错配度仅为 5.62%，与前面计算的错配度（12.4%）明显不同。

(a) 二次电子像



(b) 背散射电子像

(c) Cu元素面扫描结果

图 5.3-5 Al_2O_{3f}/Al-4.5Cu 复合材料中 Cu 元素的分布

表 5.3-3 增强体对 Si 相结晶形核的影响

复合材料体系	能否促进 Si 相形核
Al_2O_{3f}/Al-Cu-Si	是
$(Al_2O_3\text{-}SiO_2)_f$/Al-Si	是
SiCp/Al-Si	是
Al_2O_{3f}/Al-Si	否，形成半共格
$(Al_2O_3\text{-}SiO_2)_f$/Al-Si	是，形成共格
Al_2O_3/Al-Si	是
SiC_p/A356	是
C_p/Al-Si	是

液态金属与增强体的润湿性、界面反应以及界面能都会影响基体的非均质形核过程。在 T300/Al-4Mg 复合材料中发现，产生了界面反应产物 Al_2MgC_2 后，复合材料凝固时 Mg 相的亚晶粒在此碳化物表面形核长大。Al_2O_3/Al-Si-Sr-Ca 复合材料组织观察表明，Al_2O_3 颗粒可以作为 Si 相形核的界面；然而在 Al_2O_3/Al-Si-Sr 复合材料中，Si 相不能在颗粒表面非均质形核。这表明液相成分对基体的形核具有重要的影响。能谱分析表明 Sr 和 Ca 元素富集于颗粒表面，改变了颗粒的表面结构，另外 Sr 和 Ca 的加入使液相与 Al_2O_3 颗粒的接触角小于 90°，从而 Al_2O_3 颗粒由不能促进初晶 Si 相的非均质形核转变到能够促进其非均质形核。在 Al_2O_3/Al-Si-P-Bi 复合材料中也有类似的现象。在 SiCp/Al-Si 复合材料中发现 Si 相能够在 SiC 颗粒表面非均质形核。从晶体结构来看，SiC 与 Si 同属小面相生长形态，错配度的计算也表明两者可以形成共格界面。对 $(Al_2O_3\text{-}SiO_2)_f$/ZL109 复合材料中纤维表面成分的能谱测量发现，Mg 元素富集于纤维表面，改善了纤维与 Al-Si 合金的润湿性，因而 Si 相能够在纤维表面形核。

3.2 金属基复合材料界面对基体结晶组织特征的影响

复合材料中的界面与材料形成过程，特别是凝固过程紧密相关。凝固条件改变时，凝固组织——界面、成分、组织中相的状态等——会发生改变，相应地复合材料的性能也会受到影响。增强体的存在会改变凝固后结晶相的形貌、尺寸以及材料内的成分分布等。在 Al_2O_3/Al-Cu 复合材料中发现，复合材料内 α（Al）二次枝晶间距比合金中小 70% 左右。但在 SiCp/Al 复合材料中发现 SiCp 含量增加时，共晶 Si 尺寸减小，但 SiC 颗粒含量对α（Al）的二次枝晶间距几乎没有影响。在 Al-Cu 复合材料内，Al-Cu 合金以胞状晶生长时，复合材料纤维间隙内 Cu 元素的显微偏析不明显。研究表明，在 SiCp/Al-Cu 复合材料中，未增强区 α（Al）相为枝晶，而增强区 α（Al）为等轴晶；没有对流情况下 α（Al）组织得到细化，但存在对流情况下 α（Al）组织反而粗化。在 SiC_f/Al-Cu 复合材料中发现，基体以柱状枝晶形式凝固时，纤维对 α（Al）枝晶尖端温度的影响不大，对合金适用的 α（Al）二次枝晶与 $t^{\frac{1}{2}}$ 成正比的规律在复合材料内不适应，原因在于复合材料内二次枝晶发生了粗化，且粗化速度较快，使原先的枝晶形态变得不明显。另外复合材料内成分偏析减弱，这是由于纤维减小了 α（Al）相二次枝晶间距，在较慢的冷却速率下成分固态扩散的距离也减小。

人们很早就发现，在 Al-Si 合金中加入石墨颗粒可以使 Si 相形态发生改变，类似于常常加入的变质剂的作用，随后进一步提出了 Al-Si 合金被石墨颗粒"变质"的机制，如图5.3-6所示。有文献指出，在 Cp/Al-Si 复合材料中颗粒周围 Si 相为片状，而远离颗粒处 Si 相近乎球形。这种形态的转变是由于颗粒不利于其周围热量的传输，造成颗粒周围与远离颗粒处的凝固环境不同。另外还发现加入石墨颗粒后，Al-Si 基体中 Si 相周围的"晕圈"组织减少。在 Al_2O_3/Al-12%Si 复合材料中发现界面上 Si 相的形貌发生了改变，通常认为这与纤维表面的无机黏结剂反应溶解有关。

在 SiC_f/Al-Cu 复合材料内发现纤维间隙中心贫元素浓度低，而纤维周围 Cu 元素浓度高，由此揭示出 α (Al) 相在纤维中心形核，而 Al-Al_2Cu 共晶在纤维周围结晶的特征。从 Mg 相形核与长大角度讨论了镁基复合材料中 Mg 相晶粒细化原因。在 SiC_f/Al-Si 复合材料中发现，由于纤维与初晶硅结合部位为 Si 原子提供了优先添加原子的场所，复合材料内初晶 Si 相平铺在纤维表面生长。

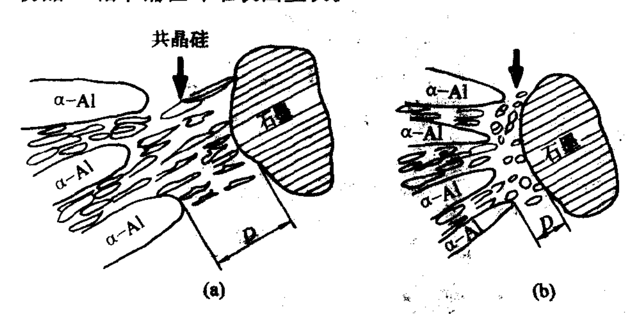


图 5.3-6 石墨颗粒对 Al-Si 共晶"变质"作用的机制

4 金属基复合材料的残余应力

复合材料从制造高温冷却至室温的过程中，由于基体线胀系数高于增强体，基体内产生错配拉应力，同时增强体中产生压应力。热残余应力超过基体屈服强度后，可引起塑性应变即发生应力松弛。复合材料中这种界面热错配导致的残余应力又称为热残余应力，受多种因素影响。

4.1 热残余应力的产生

复合材料中，热残余应力的产生需具备如下三个方面的条件：①增强相与基体之间的界面结合良好；②温度变化；③增强相与基体间线胀系数的差异。

复合材料的界面是影响材料性能的重要因素之一，有关 SiCw/Al 复合材料界面的研究，尽管目前还没有得到统一的结论，但其界面结合良好已被众多研究所证实。用俄歇电子谱仪对 SiCw/6061Al 复合材料断口分析的结果表明：在断口处每一个被拔出晶须的表面都盖有一层铝，这反应出晶须与基体良好的界面结合强度。通过对低体积分数的 SiCw/Al 复合材料进行研究，发现 SiCw/Al 复合材料中晶须与基体界面结合强度的下限值为 1 700 MPa，说明 SiCw-A1 界面属强界面结合。良好的界面结合是复合材料中产生残余应力的必要条件。

温度变化是影响残余应力产生的又一重要因素。即使较小的温差变化便可能在复合材料中产生很大的内应力。并不是在整个冷却过程中，复合材料中均有残余应力产生。只有在残余应力低于位错增殖应力（即低于基体的屈服应力）时，残余应力才可被保存下来。例如，材料从 810 K 的退火温度冷却下来，只有在 495 K 至室温这个过程中，才有残余应力的产生。温度高于 495 K 时，由于基体合金的屈服强度随温度的升高而显著降低，错配应力将通过位错增殖的方式得以松弛。

金属基复合材料中，一般基体合金的热膨胀系数相对较大，增强相的热膨胀系数相对较小，较大的热膨胀系数差异是复合材料中热残余应力产生的先决条件。通常热膨胀系数差异越大，则热残余应力的数值越大。

可以用下面的模型来描述颗粒增强复合材料中热残余应力的产生：假设无限大基体中镶嵌一弹性球型粒子，模型如图5.3-7所示。R 为整个体积球的半径，r_2 为埋入粒子的半径，r_0 为没有约束时粒子的半径，r_1 为未受约束时基体中孔洞的半径。在某一高温下有：$r_2 = r_1 = r_0$。在冷却过程中，基体孔洞将向 r_1 位移收缩；由于颗粒的热膨胀系数小，其只能收缩到 r_0 位置，室温下有 $R \geqslant r_o > r_2 > r_1$，$r_o \approx r_1 \approx r_2$。此时，在粒子与基体的界面处将有热残余应力存在。普遍认为基体中存在的是平均残余拉应力，增强相承受的是平均残余压应力，热残余应力在基体与增强相中的分布可由图5.3-8示意说明。

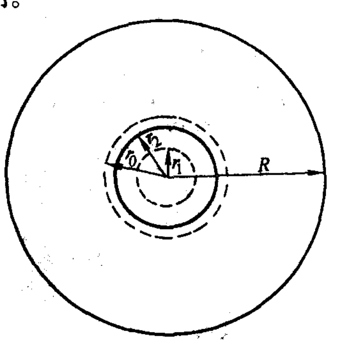


图 5.3-7 球形夹杂产生残余应力模型

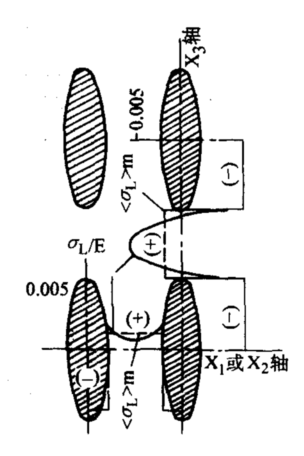


图 5.3-8 由 SiC 与 Al 热膨胀系数差形成的应力在基体与增强体中的分布简图

4.2 金属基复合材料界面热错配应力的计算

金属基复合材料中基体合金多选用铝合金、钛合金和镁合金等，这些合金的热膨胀系数远远大于常用的陶瓷增强材料。例如：在常用的 SiC/Al 复合材料中，铝合金的热膨胀系数为 $(20 \sim 26) \times 10^{-6}$/K，而 SiC 陶瓷的热膨胀系数只有 4×10^{-6}/K 左右，两者相差 5 倍左右。在外界环境温度发生变化时，复合材料内部由于增强体和基体间热膨胀系数差异而导致其界面处产生内应力。这种内应力被称为复合材料界面热错配应力。

金属基复合材料中产生热错配应力的环境很多，例如：复合材料制备后从高温到室温的冷却过程、复合材料热处理过程、复合材料高温塑性变形过程、复合材料使用过程外部温度环境的变化等等。热错配应力的产生对复合材料很多过程有重要影响。如：基体合金的相变过程、复合材料微变形

抗力、复合材料尺寸稳定性能等。

金属基复合材料中产生热错配应力的大小主要取决于复合材料中基体和增强体热膨胀系数差值、基体和增强体的弹性模量和外界温度变化的大小。当热错配应力超过基体的屈服强度时，基体将发生塑性变形，从而在近界面区域的基体中产生比较高密度的位错。这对复合材料的很多力学和物理性能将产生很大影响。

对于一个给定的金属基复合材料体系，由于外部温度变化产生界面热错配应力的大小可以进行理论计算。以长纤维增强金属基复合材料为例。假设复合材料中界面结合强度足够高，以至在界面热错配应力作用下不发生滑动和开裂。图 5.3-9a 为在 T_1 温度下复合材料处于原始状态（热错配应力为零）的示意图。当该复合材料被加热到 T_2 温度时，如果纤维与基体间无相互约束，则纤维与基体将发生自由膨胀，结果如图 5.3-9b 所示。但实际上复合材料中纤维与基体之间是相互约束的，并且我们前面已经假设界面不发生滑动和开裂，所以界面约束的作用结果是纤维受基体的拉伸作用而比自由膨胀时的膨胀量有所增加；而基体受纤维的压缩应力作用而比自由膨胀时的膨胀量有所减小，结果如图 5.3-9c 所示。

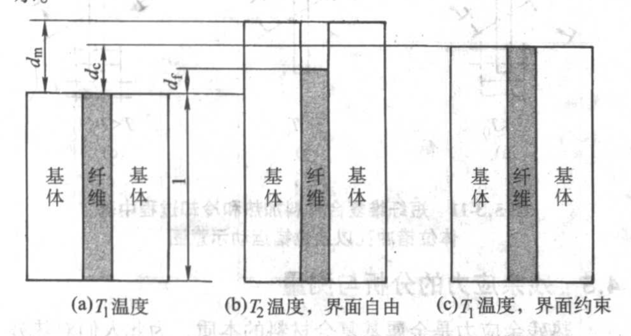


图 5.3-9　金属基复合材料界面热错配应力计算示意图

由图 5.3-9 可以很显然得到以下计算公式：

$$d_m = (T_2 - T_1)\alpha_m l \tag{5.3-8}$$

$$d_f = (T_2 - T_1)\alpha_f l \tag{5.3-9}$$

$$d_c = (T_2 - T_1)\alpha_c l \tag{5.3-10}$$

式中，α_m、α_f 和 α_c 分别为基体、纤维和复合材料的热膨胀系数。从上面 3 个公式可以得到基体、纤维和复合材料的自由膨胀应变 ε_m、ε_f 和 ε_c 分别为：

$$\varepsilon_m = (T_2 - T_1)\alpha_m \tag{5.3-11}$$

$$\varepsilon_f = (T_2 - T_1)\alpha_f \tag{5.3-12}$$

$$\varepsilon_c = (T_2 - T_1)\alpha_c \tag{5.3-13}$$

对比图 5.3-9b 和图 5.3-9c 可以得到，复合材料中界面热错配应力的产生是由于在界面约束条件下基体少膨胀和纤维多膨胀引发的弹性应变对应的应力，其值应该为：

$$\sigma_i = (\varepsilon_c - \varepsilon_f)E_f = (\varepsilon_m - \varepsilon_c)E_m \tag{5.3-14}$$

式中，σ_i 为界面热错配应力；E_f 和 E_m 分别为纤维和基体的弹性模量。将式 (5.3-11)、式 (5.3-12) 和式 (5.3-13) 代入式 (5.3-14)，则得到复合材料热膨胀系数 α_c 的计算公式：

$$\alpha_c = (\alpha_m E_m + \alpha_f E_f)/(E_m + E_f) \tag{5.3-15}$$

而将式 (5.3-15) 代入式 (5.3-14)，便可得到金属基复合材料中的界面热错配应力为：

$$\sigma_i = (T_2 - T_1)(\alpha_m - \alpha_f)E_m E_f/(E_m + E_f) \tag{5.3-16}$$

从式 (5.3-16) 可以看出，金属基复合材料中的界面热错配应力随基体与增强体热膨胀系数差和温差的增加而提高。式 (5.3-16) 对于金属基复合材料体系设计和实际应用具有重要的理论意义与实际价值。

4.3　热残余应力影响因素

复合材料热残余应力除受两相热膨胀系数差、温度差影响外，基体屈服强度、增强体形状及分布、增强体体积分数等因素对热应力也有较大的影响。

复合材料基体应力超过其屈服强度后，即发生塑性应变及松弛现象，因此热残余应力直接与基体屈服强度有关，基体屈服强度越高则复合材料热残余应力越大。

增强体尺寸及长径比影响到复合材料中的热残余应力，主要与基体中应力的松弛程度有关，当位错运动阻力较大时基体中应力的松弛程度减小，必然导致复合材料中热残余应力增大。对 SiC 短纤维增强 Al 基复合材料中纤维长径比对热残余应力影响的研究结果表明，纤维长径比越大则复合材料中热残余应力越大。当纤维长度及长径比较大时，复合材料基体中位错沿纤维轴向的冲孔阻力增大，其结果会造成基体应力难以松弛，导致复合材料热残余应力增大。另外还发现，当纤维长径比超过 20 后，复合材料中热残余应力随纤维长径比的变化不明显，说明此时已处在基体应力松弛的临界状态。

增强体分布对复合材料热残余应力也产生一定影响。对于短纤维或晶须增强复合材料，无论是解析分析或有限元计算方法，通常假定增强体在基体中定向规则排列，所得出结果具有一定局限性。在实际复合材料中，增强体有时呈混乱分布状态，此时热残余应力分布情况变得比较复杂。可以采用 Eshelby 模型分析增强体平面随机混乱分布及余弦定向布状态下 SiCf/Al 复合材料中的热残余应力，结果发现两种复合材料不同方向的热残余应力分量存在较大差别，主要与复合材料中纤维取向有关。从平均热残余应力来看，两种复合材料差别并不明显，增强体混乱分布时平均热残余应力略低于余弦定向分布情况。

在其他条件相同的前提下，增强体体积分数是影响复合材料热残余应力的主要因素，增强体体积分数越高则复合材料热残余应力越大。运用 Eshelbey 模型，假定增强体在复合材料中定向规则排列，可以估算温度降低 200°C 时 SiCw/Al 复合材料中热残余应力与晶须体积分数的关系，结果如图 5.3-10 所示。从图中可见，随着晶须体积分数增加，复合材料基体横向及纵向热残余拉应力始终保持增大的趋势。只是由于复合材料中晶须定向排列，基体横向热残余应力小于纵向。

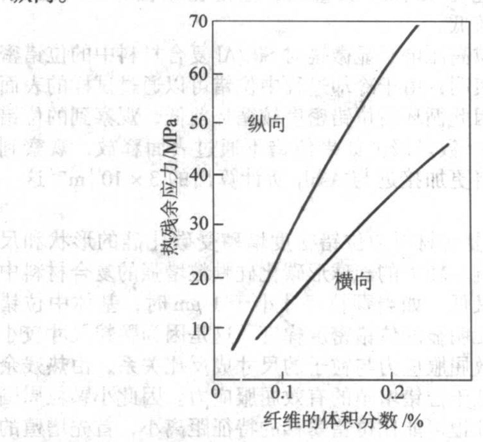


图 5.3-10　SiCw/Al 复合材料基体热残余应力与晶须体积分数的关系

4.4　残余应力松弛行为

复合材料中，当热残余应力大于基体的屈服强度时，热残余应力就要以基体塑变的形式被松弛，只有部分热残余应

力以残余应力的形式被保存下来。研究者们通过研究复合材料的热塑变行为或研究位错的增殖来分析复合材料中应力松弛。

1）应力引起的局部塑性变形　复合材料中热残余应力在较小的温差下便达到基体的屈服强度值，而后随 ΔT 的继续增大，基体将通过塑性变形的方式来松弛部分热残余应力。复合材料中由热错配引起的塑性变形仅发生在基体中，人们做了大量的理论研究来预测粒子周围塑性区内塑性应变的大小。

对共晶复合材料中由热应力引起的弹塑性变形行为研究表明：假设基体中的应力和应变是均匀的，计算出基体中的塑性应变在0.4%左右。对 Al-α-Al_2O_3 复合材料从制备温度冷却下来时复合材料中的残余应变研究表明：假设 Al_2O_3 纤维均匀地分布在铝基体中被铝所包围，同时假设沿圆柱单元轴向的热应变为常数，求得在 Al-α-Al_2O_3 界面处的应变为1.6%。

对球形颗粒增强的复合材料中热残余应力的松弛行为研究表明：球形颗粒周围塑性区域的大小受颗粒尺寸的影响。当错配应变一定时，存在一临界颗粒尺寸，低于此临界尺寸将观察不到松弛现象。临界尺寸存在的原因是热残余应力应大于位错产生所需的应力，即大于基体的屈服应力。

2）应力引起的位错密度增殖　复合材料中，热应力松弛的结果导致基体中位错密度高达未增强的铝合金基体的10～100倍。对于短纤维和颗粒增强的复合材料，应力释放的最简单机制就是和基体中产生位错环冲孔（punch out），位错沿基体和增强相间界面处松弛是复合材料基体中存在高密度位错的根本原因。在 Cu-W 复合材料中观察到：当 W 的体积分数为15%时，Cu-W 复合材料中高密度位错密度高达 $4\times10^{12}m^{-2}$，随距界面距离的增加，位错密度将降低，但基体中位错密度最低处仍为 $7\times10^{11}m^{-2}$，因此可得出结论：Cu-W 复合材料中高密度位错的存在是由于铜与钨间热膨胀系数差异很大（4:1）所造成。此后，金属基复合材料基体中存在较高位错密度的现象在多种复合材料中被普遍观察到。

利用透射电镜观察法研究碳化硅晶须和颗粒增强6061铝复合材料的微观结构的结果表明：晶须复合材料基体中的位错密度大约在（1～4）$\times10^{14}m^{-2}$左右，且位错容易在晶须周围偏聚，形成小角度晶界。碳化硅颗粒增强铝复合材料中位错密度也在 $10^{14}m^{-2}$ 数量级，但是在颗粒分散的区域，位错密度则较低。

利用原位高压电子显微镜对 SiC/Al 复合材料中的位错密度研究结果表明：由于冷却过程中位错可以通过试样的表面被释放掉，因此循环后位错密度较循环前低，观察到的位错密度在 $10^{13}m^{-2}$ 数量级。如果位错不通过表面释放，观察到的位错密度将更加接近与 Ashly 所计算出的 $3\times10^{13}m^{-2}$ 这一理论值。

SiC－Al 复合材料中位错密度增殖受碳化硅的形状和尺寸大小的影响。较大的、球形碳化硅颗粒增强的复合材料中位错的密度最低。如当颗粒尺寸小于1 μm 时，基体中位错密度降低且无明显的位错密度梯度。这是因为颗粒尺寸较小时，基体有效屈服应力与粒子的尺寸成反比关系，由热残余产生的应力低于位错增殖的有效屈服应力。因此小颗粒周围的塑性区尺寸很可能比位错攀移的特征距离小，首先增殖的位错很可能达到塑性区前沿，通过应力来影响和限制位错的进一步增殖。当颗粒的尺寸从1 μm 增加到5 μm 时，位错密度将明显增大。对于具有一定长径比的颗粒，位错在颗粒尖角处增殖的程序明显高于沿颗粒侧表面的增殖。位错密度在界面处取得最大值。随远离界面距离增加，位错密度降低，位错密度的衰减受颗粒大小和颗粒体积分数的影响。当颗粒体积分散增加时由于热残余应力场间的相互作用增大，位错密度增加，且位错将变得更加缠结。

3）应力的松弛机理　随着复合材料的冷却降温，其中的热残余应力越来越大。当热残余应力大于基体的屈服强度，即满足 Von Mises 屈服判据时，热残余应力就要以基体塑性变形的方式进行松弛。低于基体屈服强度部分的应力就会以热残余应力的形式保存下来。普遍认为复合材料中热残余应力松弛是在基体中的位错冲孔来实现的（dislocation punching）。对短纤维复合材料热残余应力松弛和位错冲孔过程的研究结果表明：纤维末端应力集中最大，位错冲孔沿纤维轴向优先进行。短纤维增强金属基复合材料加热和冷却过程中基体位错冲孔和位错运动的模型如图5.3-11所示。另外，位错冲孔受到短纤维长径比的限制。较高的长径比短纤维可导致位错冲孔的阻力增加。

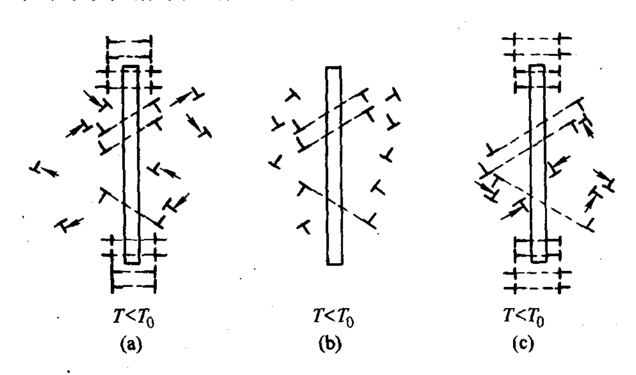


图 5.3-11　短纤维复合材料加热和冷却过程中基体位错冲孔以及位错运动示意图

4.5　残余应力的分析与测量

热残余应力是金属基复合材料的本质，为此人们对热残余应力进行了大量的理论分析及试验测量工作。通常根据复合材料体系的具体情况，选择合适的理论分析模型及试验测量手段。

（1）理论分析

热残余应力的分析方法包括同心球体模型、同心圆柱体模型、Eshelby 模型及有限元计算等。

1）同心球体及圆柱体模型　同心球体模型适于颗粒增强复合材料，假定增强体为球形，复合材料单元体外包围一球壳状基体；该体系具有空间球对称性，由于这类问题比较简单，可分析弹塑性状态下复合材料中的热残余应力。同心圆柱体模型适用于长纤维增强复合材料，假定增强纤维为圆柱体状，复合材料单元体外包围一圆筒状基体；该体系具有空间轴对称性，可分析弹性状态下复合材料中的热残余应力。

同心球体及同心圆柱体模型在处理边界问题时，都假设复合材料单元体的基体外表面为自由表面，严格地说该假设是不正确的，但借助这两种简单模型仍然得到许多重要的分析结果。

2）Eshelby 模型　等效夹杂物模型最早由 Eshelby 提出，因此称之为 Eshelby 模型，经过改进和发展后，该模型不但可计算复合材料中热残余应力，同时也是分析复合材料力学问题的有效手段，尤其适用于非连续增强金属基复合材料体系。借助 Eshelby 模型求解复合材料热残余应力，形象地用“切开”及“焊合”操作方式来处理，如图5.3-12所示。

3）有限元计算　复合材料中热残余应力是极为复杂的问题，有时很难通过解析方法精确求解，于是发展了一系列数值解法，其中有限元计算是解决复合材料热残余应力及力学问题的成功方法。利用有限元方法，不但能计算复合材料

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

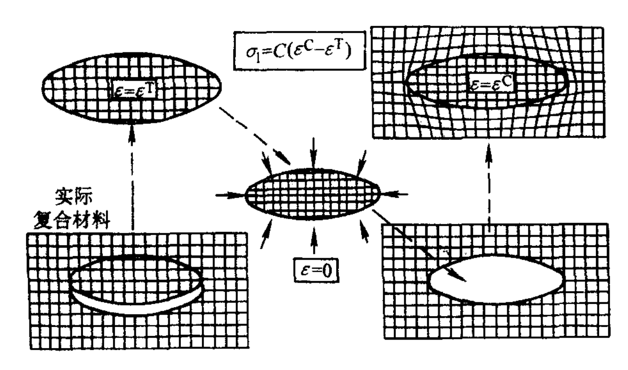


图 5.3-12　复合材料中刚性椭球夹杂物的 Eshelby 切开及焊合操作过程

热残余应力随温度的变化过程，还可计算热残余应力的微区分布状况，具有不可取代的优势。目前，弹塑性有限元方法在复合材料热残余应力研究领域的应用已比较普遍。

为了有效进行复合材料热残余应力的有限元计算，建立增强体的空间填充型及单元网格划分方法是比较重要的，选定边界条件也十分关键。为使问题简化，通常假定增强体定向排列，并均匀地分布在基体中。复合材料中不同的增强体形态及排列方式，对应不同空间填充模型及单元网格划分方法，如图 5.3-13 所示。根据复合材料中增强体空间填充模型及单元网格划分方法，确定出合适的边界条件。然后，根据温度变化及材料参数，借助商用有限元计算软件即可计算出单元网格节点的热残余应力。

随着计算机容量及计算速度不断增大，实现大量数据的快速计算已成为可能，因而不必担心网格划分过多而带来的计算难度。例如，可以根据 SiCp/Al 复合材料中颗粒的实际形状及分布情况，同时对 10 个颗粒及其周围基体进行网格划分，计算复合材料中应力分布及颗粒之间的相互干扰效应。由于此方法不需进行模型简化处理，计算结果更符合复合材料实际情况。

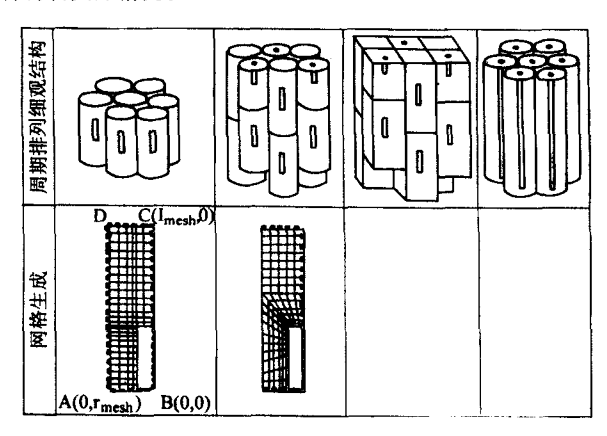


图 5.3-13　复合材料中增强体空间填充模型及网格划分方式

(2) 试验测量

目前，广泛采用衍射法测量复合材料中的热残余应力，同时还有其他应力测量方法，各种方法都有自己的优势和局限性。

1) 衍射方法　利用衍射法测量复合材料中热残余应力，包括 X 射线衍射法和中子衍射法，两种方法的试验原理基本相同。都是通过测量复合材料基体或增强体晶面间距及衍射角的变化，即可确定热残余应变，进而确定热残余应力的大小及方向。

利用衍射法测量复合材料中热残余应力，以测量基体晶面间距及衍射角的变化较为常见。复合材料中基体含量较多即衍射峰较强，而且由于基体弹性模量远低于增强体，应力所造成基体晶面间距及衍射角变化更明显，因此应力测量精度较高。

X 射线衍射应力测量法原理简单，射源的来源方便经济，但其穿透能力较弱，仅能测量复合材料表层区域的热残余应力。正是由于穿透力较弱的特点，利用 X 射线衍射方法并结合剥层技术，可以测量复合材料中热残余应力的宏观分布情况。

常规 X 射线应力测量方法仅适于测量材料平面应力，并不能正确反映非连续增强金属基复合材料热残余应力的实际情况，须采用 X 射线三向应力测量方法。

中子衍射应力测量法穿透能力较强，可以测量复合材料中的内部热残余应力，可以排除表面应力松弛效应对测量结果的影响。

中子衍射测量法的不足之处在于：首先中子源的获得比较困难，需要核反应堆并配备相应的防护与测量装置，因而试验成本较高；其次中子衍射的区域大，测量小试样应力时会产生较大误差；再者由于中子射线的穿透能力较强，只能测量复合材料材料整个厚度范围的平均应力，无法确定应力的宏观分布状态。

分别采用中子衍射和 X 射线衍射方法测量 SiCw/Al 复合材料中的热残余应力结果发现：中子衍射试验结果高于 X 射线试验结果，认为造成两种方法试验结果差别的原因，主要是由于中子穿透深度较大，从而排除了复合材料表面的应力松弛效应。

2) 其他方法　除 X 射线及中子衍射外，还有热膨胀、会聚束衍射、同步 X 射线能量色散及荧光分析等应力测量方法。

热膨胀应力测量法是利用复合材料的热膨胀曲线，确定出基体热应力与温度的关系。由于长纤维复合材料模型简单，建立热膨胀应变与基体热应力的关系比较容易。对于非连续增强金属基复合材料，因增强相形状及取向分布都十分复杂，很难建立出类似的关系。

同步 X 射线能量色散应力的测量法是利用回旋加速器所发出的高能单色 X 射线束，通过能量探测器测量 X 射线衍射束的能量，以确定复合材料的热残余应变及应力。该方法不但可能测量复合材料中平均热残余应变及应力，而且还可确定热残余应变及应力的分布情况，其空间分辨率为几十微米。

会聚束电子衍射应力测量法是在透射电镜（TEM）下进行的。当电子束以不同方向入射到样品上时，如果某一方向电子束与高层倒易面上的倒易点阵相交时，将产生高阶劳厄反射，形成高阶劳厄线（HOLZ），经标定后确定出电子束的布拉格衍射角（θ）值。

当布拉格衍射角（θ）值较小时，倒易矢量（g）与衍射角的关系为：

$$\Delta g/g = \Delta\theta/\theta \qquad (5.3\text{-}17)$$

对于立方晶系，点阵应变如下

$$\varepsilon = \Delta a/a = -\Delta g/g = -\Delta\theta/\theta \qquad (5.3\text{-}18)$$

会聚束电子衍射法，主要用于研究复合材料两相界面附近的热残余应变及应力场，其空间分辨率为几十纳米。

荧光分析（optical fluorescence）应力测量法：用聚集探针测量距试样表面不同距离处特征荧光谱线频率改变，以确定复合材料中的热残余应力。由于该方法在显微镜下操纵探头，可以测量复合材料局部区域的热残余应力，其空间分辨率为几个微米。

5　金属基复合材料界面性能测试

界面性能主要包括力学性能（界面结合强度，区域界面硬度）和界面物理性能（导电、导热等）。界面结合强度是

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

指使基体与增强体从界面结合态脱开所需要的作用在界面上的应力，它是复合材料力学性能的重要指标，是连接复合材料界面的微观性质与复合材料的宏观性质的纽带，对复合材料的性能具有重要的影响，一直是复合材料研究领域中十分活跃的课题。

5.1　界面强度的测试方法

复合材料界面强度细观试验方法的研究是界面细观力学的一个重要方面。它一方面可以有助于揭示界面的物理本质，验证理论模型的可靠性，另一方面可以确定界面参数，为复合材料的设计提供依据。界面强度的研究是必须以有效的测试、表征手段为前提的。关于长纤维增强金属基复合材料的界面强度测试，请读者参见本篇的复合材料界面结构表征界面结合力测定一章，这里重点介绍非连续增强金属基复合材料界面强度的测定。

时至今日，已有的测试技术还局限在长纤维增强金属基复合材料的测试上，对非连续增强金属基复合材料界面强度还没有确切的试验方法。只有一些学者从原子角度或力学角度对非连续增强金属基复合材料界面强度进行估计计算和模拟，但这些方法还很不成熟，没有统一的结论，需要进一步的探索和研究。

有研究报道了 Al_2O_3/ Al 复合材料界面强度的拉断强度估算和界面剪切强度下限值的估算。在界面拉断强度估算中，采用二维模型进行有限元分析，计算界面拉应力模型如图5.3-14所示。其计算结果认为拉应力基本沿纤维均匀分布，在纤维头处拉应力上升较快，所以认为纤维脱粘一般从纤维端头开始，从而到得到下列估算式：

$$\sigma_i = 1.25\sigma_{b0} \qquad (5.3\text{-}19)$$

式中，σ_{b0}为试验出的复合材料的结合强度。模拟中没考虑界面反应物，对 Al-5.3Cu 与 ZL109 基体误差较大。在界面剪切强度的下限值估算中，得到剪切应力估算式：

$$\tau_i = \sigma_{fu}\frac{d}{4x_0} \qquad (5.3\text{-}20)$$

式中，σ_{fu}为纤维断裂强度；x_0 为距纤维一端距离；d 为纤维直径。

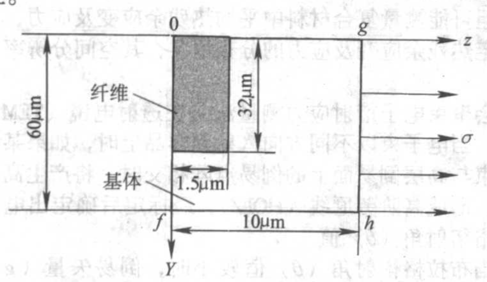


图5.3-14　纤维轴与拉力轴垂直时有限元模型

5.2　金属基复合材料增强相的临界长径比

金属基复合材料中的增强相材料一般具有较高的强度，在复合材料承受外载荷时，增强相通过界面应力传递而承担大部分的外载荷，从而使复合材料表现出较高的变形抗力和断裂强度。很显然，增强相是否能充分发挥其本身高强度的优势来最大限度地承担外载荷，决定了复合材料整体强度的高低。在复合材料发生断裂破坏时，如果增强相也能随之发生断裂，则说明增强相本身的增强效果得到了充分发挥，这时复合材料的整体强度才能达到或接近理论强度。

在复合材料发生断裂时，增强相是否发生断裂取决于如下三个因素：①增强相的断裂强度；②增强相的形状和尺寸；③增强相和基体界面单位面积能够传递的最大载荷。对于长纤维增强金属基复合材料而言，由于每一根纤维与基体之间的接触界面很大，足够传递导致纤维破断的应力，所以在长纤维增强金属基复合材料断裂时，纤维都要发生断裂，甚至每根纤维不止断裂一次，因此长纤维增强金属基复合材料的断裂强度一般都能达到或接近复合材料理论强度值。对于颗粒增强金属基复合材料而言，由于每一个颗粒与基体之间的接触界面很小，所传递的应力一般不能使颗粒发生破断，所以在颗粒增强金属基复合材料断裂时，颗粒一般不发生断裂，因此颗粒增强金属基复合材料的断裂强度一般都低于复合材料理论强度值。对于短纤维和晶须增强的金属基复合材料而言，情况介于长纤维增强金属基复合材料和颗粒增强金属基复合材料之间。在一个给定的短纤维增强的金属基复合材料体系中，复合材料断裂时短纤维是否发生断裂完全决定于短纤维的长度和直径之比，以下简称长径比。增强相长径比越大，则在复合材料断裂时短纤维发生断裂的可能性越高；反之则越小。

对于一个给定的短纤维增强的金属基复合材料体系，短纤维若能在复合材料断裂时发生破断，其长径比需要大于某一个临界值。也就是说，长径比低于该临界值的短纤维在复合材料断裂时不可能发生破断，而只有那些长径比大于该临界值的短纤维在复合材料断裂是才有可能发生破断。我们称该临界值为短纤维增强金属复合材料增强相的临界长径比，一般用 λ 表示。

从临界长径比的定义和物理意义可以得到计算短纤维增强金属复合材料增强相的临界长径比计算方法。假设在短纤维增强金属复合材料中有一根长度为 l，直径为 d 的圆柱状短纤维，如图5.3-15所示。在平行于纤维轴向的外载荷 P 的作用下，该短纤维通过界面载荷传递最有可能断裂的部位是其轴向的中间部位。假设该复合材料纤维与基体界面结合强度足够高，那么单位界面面积能够传递给纤维的最大载荷就取决于基体的剪切屈服强度。如果用 τ_s 表示基体的剪切屈服强度，则两端能传递给纤维中部的最大载荷（P_{max}）应该是从纤维中部到一端的侧表面积与 τ_s 的乘积，因此有：

$$P_{max} = (1/2)\ l\pi d\tau_s \qquad (5.3\text{-}21)$$

这时纤维承受的最大应力（σ_{max}）为：

$$\sigma_{max} = P_{max}/S_f = (1/2)\ l\pi d\tau_s/\pi\ (d/2)_2 = 2l\tau_s/d \qquad (5.3\text{-}22)$$

其中 S_f 为纤维的横截面积。

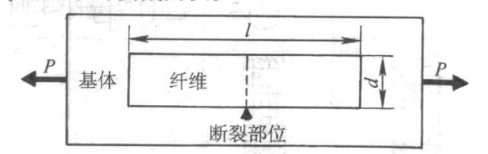


图5.3-15　纤维临界长径比计算示意图

只有当最大应力（σ_{max}）达到纤维的断裂强度（σ_f）时，纤维才有可能发生断裂。因此纤维发生断裂的临界状态是 $\sigma_{max} = \sigma_f$，这时纤维的长度达到临界长度（l_c），因此有：

$$\sigma_f = 2l_c\tau_s/d \qquad (5.3\text{-}23)$$

所以纤维临界长径比 λ 为：

$$\lambda = l_c/d = \sigma_f/2\tau_s \qquad (5.3\text{-}24)$$

从短纤维增强金属复合材料增强相的临界长径比的计算公式可以看出，纤维的临界长径比与纤维的断裂强度成正比，与基体的屈服强度成反比。对于给定的基体合金和纤维材料，可以通过式（5.3-24）计算该体系的纤维临界长径比，这样可以为纤维尺寸和形状的选择提供理论依据，具有重要的实际使用价值。

5.3　金属基复合材料界面硬度的测试

相界面处的结合强度是决定结构复合材料性能优劣的关

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

键因素之一，因此研究界面处的力学性能具有非常重要的实际意义。硬度作为材料多种力学特性的“显微探针”，与材料的强度、耐磨性、弹性、塑性、韧性等物理量之间都有着密不可分的联系，因此通过测量硬度来研究材料的其它特性已经成为一种重要的研究手段。但是由于界面尺度小，界面力学性能的测量和表征一直是界面问题研究的难点。

近年来可测微区力学性能的纳米压痕技术逐渐发展成熟起来，成为一种在纳米尺度上研究材料力学性能的先进方法。最新型的纳米压痕系统与原子力扫描显微镜结合在一起（简称为原子力显微镜纳米压痕法），并采用了先进的光机电一体化技术，定位、加载非常准确，可以及时记录压痕的位置和形貌，已经成为在纳米尺度上研究材料局部力学性能的一种强有力的工具。利用与原子力显微镜相结合的纳米压痕系统测量界面处的力学性能，同时得到材料细微部位（纳米尺度）的纳米硬度和弹性模量。

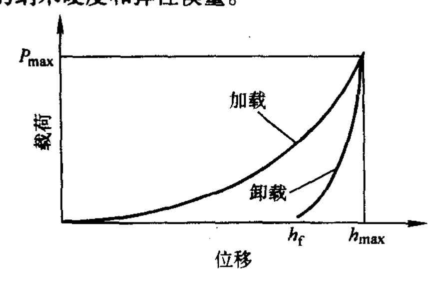


图 5.3-16 纳米压痕试验的典型载荷-位移曲线

1）纳米压痕理论 下面简单介绍纳米压痕理论。图5.3-16为纳米压痕试验中典型的载荷-位移曲线。在加载过程中试样表面首先发生的是弹性变形，随着载荷进一步提高，塑性变形开始出现并逐步增大；卸载过程主要是弹性变形恢复的过程，而塑性变形最终使得样品表面形成了压痕。图中 P_{max} 为最大载荷，h_{max} 为最大位移，h_f 为卸载后的位移，S 为卸载曲线初期的斜率。纳米硬度的计算仍采用传统的硬度公式：

$$H = P/A \tag{5.3-25}$$

式中，H 为硬度，GPa；P 为最大载荷，μN，即上文中的 P_{max}；A 为压痕面积的投影，nm^2。但与传统硬度计算不同的是，A 值不是由压痕照片得到，而是根据“接触深度” h_c（nm）计算得到的。这是由于纳米硬度试验中载荷和压深很小，如果沿用传统硬度试验中的方法确定 A 值，则计算出的硬度值往往出现较大误差。具体关系式需通过试验来确定。根据压头形状的不同，一般采用多项式拟合的方法，比如针对三角锥形压头，其拟合结果为：

$$A = 245h_c^2 + 793h_c + 4\,238h_c^{1/2} + 332h_c^{1/4} + 0.059h_c^{1/8} + 0.069h_c^{1/16} + 8.68h_c^{1/32} + 35.4h_c^{1/64} + 36.9h_c^{1/128} \tag{5.3-26}$$

式中，“接触深度” h_c 由下式计算得出：

$$h_c = h - \varepsilon P_{max}/S \tag{5.3-27}$$

式中，ε 是与压头形状有关的常数，对于球形或三角锥形压头可以取 $\varepsilon = 0.75$。而 S 的值可以通过对载荷-位移曲线的卸载部分进行拟合，再对拟合函数求导得出，即：

$$S = (\mathrm{d}Q/\mathrm{d}h)_{h=h_{max}} \tag{5.3-28}$$

式中，Q 为拟合函数。这样，通过试验得到载荷-位移曲线，测量和计算试验过程中的载荷 P、压痕深度 h 和卸载曲线初期的斜率 S，就可以得到样品的硬度值。该技术通过记录连续的载荷-位移加、卸载曲线，可以获得材料的硬度、弹性模量、屈服应力等指标，它克服了传统压痕测量只适用于较大尺寸试样以及只能获得材料的塑性性质等缺陷，同时也提高了硬度的检测精度，使得边加载边测量成为可能，为检测过程的自动化和数字化创造了条件。

2）纳米硬度与传统硬度区别 纳米硬度与传统硬度之间存在着重要区别。首先，两者的定义不同。纳米硬度定义为试样在压头压入过程中，在某一压痕表面积投影上单位面积所承受的瞬时力，它是试样对接触载荷承受能力的度量，而维氏硬度定义为压头卸载后残余在压痕表面积上单位面积所承受的平均力，它反映的是试样抵抗残余变形的能力。在硬度测量过程中，对于塑性形变起主要作用的过程，两种定义的结果类似，但是对于弹性形变为主的接触过程，结果会完全不同。这是因为在纯弹性接触过程中，剩余接触面积非常小，如果按传统硬度定义来计算将导致硬度无穷大，从而无法获得试样的真实硬度值。其次，两者的测量范围不同。传统硬度测量只适用于较大尺寸的试样，这不仅是由于测量仪器本身的限制，更重要的是当压痕小到微纳米级时，残余压痕已经无法正确反映试样的真实硬度。而纳米硬度测量由于采用了新的测量技术和计算方法，更能准确反映出试样在微纳米尺度下的硬度特性。此外，两者的重要区别还在于，纳米硬度是通过测量出压痕深度后再根据经验公式计算出接触面积，而传统硬度测量方法是根据卸载后的压痕照片获得压痕表面积的。硬度是指材料抵抗外物压入其表面的能力，它可以表征材料的坚硬程度，反映材料抵抗局部变形的能力。纳米硬度的定义能够充分体现出硬度概念的本质，即硬度是反映材料抵抗外力的一种综合能力，而并非单单取决于变形本身的性质。

3）纳米硬度仪 近年来，国内外研究人员以纳米压痕技术为基础，开发出多种纳米硬度仪，并实现了商品化，为材料的纳米力学性能检测提供了高效、便捷的手段。纳米硬度仪的基本组成可以分为控制系统、移动线圈系统、加载系统及压头等几个部分。压头一般使用金刚石压头，分为三角锥或四棱锥等类型。试验时，首先输入初始参数，之后的检测过程则完全由微机自动控制，通过改变移动线圈系统中的电流，可以操纵加载系统和压头的动作，压头压入载荷的测量和控制通过应变仪来完成，同时应变仪还将信号反馈到移动线圈系统以实现闭环控制，从而按照输入参数的设置完成试验。

图5.3-17显示的是采用原子力显微镜纳米压痕法测量的Cr/Al复合材料热循环后界面附近的纳米硬度的分布。

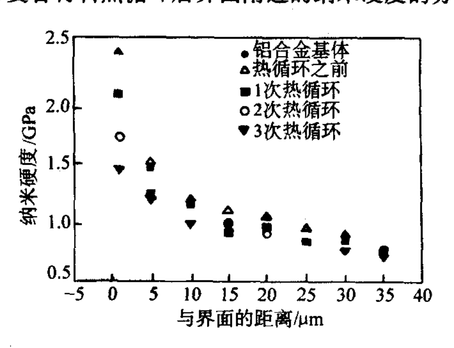


图 5.3-17 Cr/Al 复合材料热循环后界面附近的纳米硬度的分布

5.4 金属基复合材料界面导热性能的测试

由于金属基复合材料的基体和增强相在物理和化学性能上存在明显差异，导致在基体和增强相的界面产生界面热阻，从而影响复合材料的导热性能。但是以往界面研究多涉及界面微观结构，而较少涉及界面物理性能。其中的原因，一方面是由于界面结构及界面结合强度与材料力学性能密切相关；另一方面则是由于受到分析技术所限，难以获得有关材料微区物理性能的信息。

扫描热显微镜（SThM）是20世纪80年代中期在扫描隧道显微镜（STM）和原子力显微镜（AFM）的基础上发展起

来的一种表面分析仪器，它可以亚微米级的空间分辨率（<500 nm），显示样品表面的热性能，包括样品表面的温度分布和热传导分布图。近年来这项新技术已在新型电子材料的亚微米特征尺寸和量子井结构，集成电路，薄膜及生物材料等学科领域显示出良好的应用前景。

扫描热探针技术是研究材料区域热性能的有效方法，应用它可以测试金属基复合材料界面热传导性能。首先获得材料表面的 SThM 形貌和热图，通过扫描热显微镜（SThM）的热图可敏感地反映出复合材料增强相和基体热传导性能的差异，以及界面区域导热率的变化。然后对 SThM 形貌和热图数据进行统计分析和转换，通过定量计算确定了复合材料的界面宽度和界面热导率。

（1）SThM 工作原理

SThM 采用特殊的热探针，代替 STM 或 AFM 的普通针尖，在样品表面扫描成像。探针和样品之间相互作用的基本原理是基于探针与样品表面的热传导。热探针有薄膜热电偶式和薄膜热敏电阻式两种类型。图 5.3-18a 为热电偶式 SThM 扫描热针尖示意图。热针尖（Wollaston 线）由一个包裹着 Ag 外套的 Pt 合金芯构成，它弯曲成环形。线尖端部分的 Ag 被腐蚀掉而露出 Pt 芯，形成一个微小的悬臂。一个 Al 片作为小镜子安装在悬臂上，用来反射激光束，检测和控制在通常 AFM 方式下探针和样品之间产生的作用力。由此采用 SThM 可以同时获得样品表面的热信息和形貌信息。

图 5.3-18b 为热敏电阻式 SThM 扫描针尖示意图。在标准的 Si_3N_4 探针尖端处用镀膜方法制备两个独立电极（图中未显示出来），然后用热敏材料（thermistor）在针尖尖端将两个电极连起来，构成一个微型热敏电阻。该微型热敏电阻通过电极接入惠斯登桥电路。当热敏电阻温度改变时，由于阻值变化使电桥输出端电压相应改变。探针背面受到测量用的激光束照射，针尖温度一般保持在约 60℃，使样品温度低于针尖温度。在扫描过程中，热量由针尖流向样品，这样针尖温度取决于被测区域的热导率。因此所测到的热图是样品表面的热传导分布图。

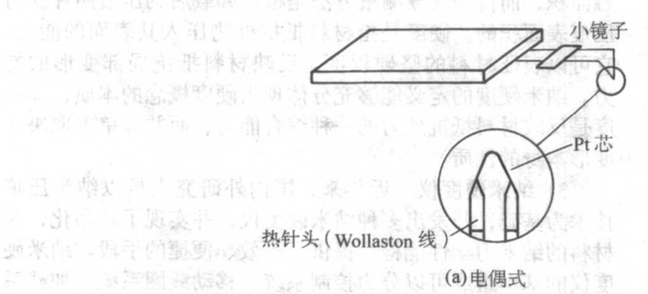


图 5.3-18　SThM 扫描针尖示意图

SThM 有两种工作模式。在温度衬度模式中，被测样品表面温度高于针尖温度，因此热流方向是由样品流向针尖，热针尖可被视作一个微型温度计。在热传导衬度模式中，针尖被一束激光束辐照，被加热至 60℃，高于样品表面温度，因此热流方向是由针尖流向样品，热针尖可被视作一个微型热源。热针尖与一个 Wheatstone 桥电路相连。当探针扫过样品表面时，针尖电阻随温度而改变，桥电路差动放大器输出端产生的电压与针尖的温度成比例，导致形成一幅与针尖扫描位置 X、Y 相对应的电压分布热图。对于热传导衬度模式，改变电流使得针尖恒温，从而得到样品表面的热传导图；对于温度衬度模式，改变针尖的电阻使得针尖恒流，从而得到样品表面的温度分布图。

（2）颗粒增强金属基复合材料的界面热导率测量

下面简单介绍如何采用扫描热探针技术测量颗粒增强金属基复合材料的界面热导率。

图 5.3-19 为 SiC/Cu 复合材料的 SThM 形貌像（a）和热图（b），热图与形貌像之间有着较好的对应关系。热图衬度主要由热电压值的高低，即低增强相 SiC 和高基体 Cu 之间热导率的差异而形成。

图 5.3-20 给出了与图 5.3-19 的 SiC/Cu 复合材料形貌和热图相对应的形貌截面曲线和热电压截面曲线，截面位置为自上而下跨越图 5.3-19 中右侧的三个 SiC 颗粒。从图 5.3-20 中看出，热电压曲线敏感地反映出热导率沿 SiC 颗粒-界面-Cu 基体的变化。当热探针扫过图右边三个 SiC 颗粒的中间位置时，它们所对应的电压值基本相等，即图 5.3-20b 中箭头所指示的三个高电压的位置，说明该电压值基本反映了 SiC 颗粒的热导率。当热探针扫过界面时，跨越界面附近的电压值发生了明显的变化，表明增强相和基体之间存在着界面热阻，它使界面处的热导率明显有别于基体和增强相的热导率。

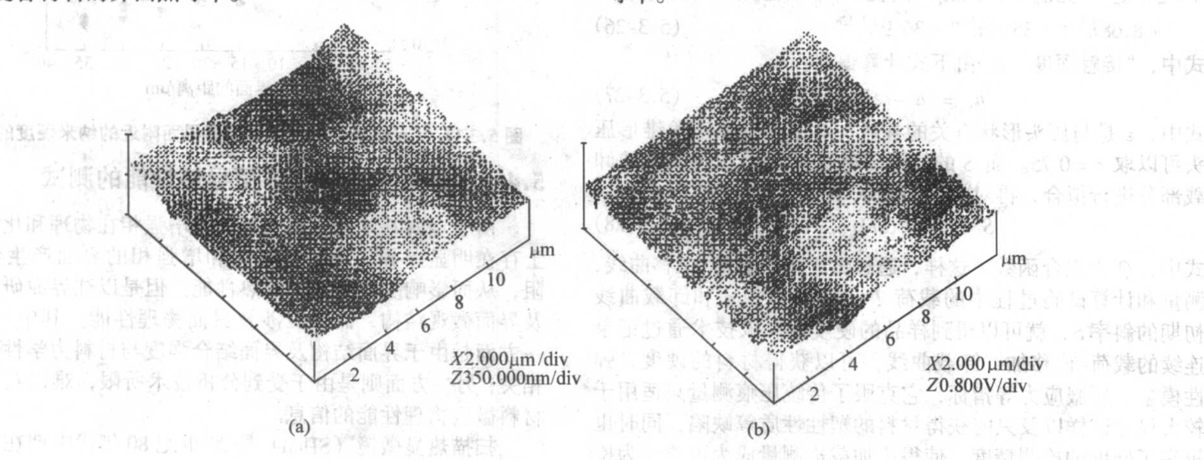


图 5.3-19　SiC/Cu 复合材料的 SThM 形貌像（a）和热图（b）

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

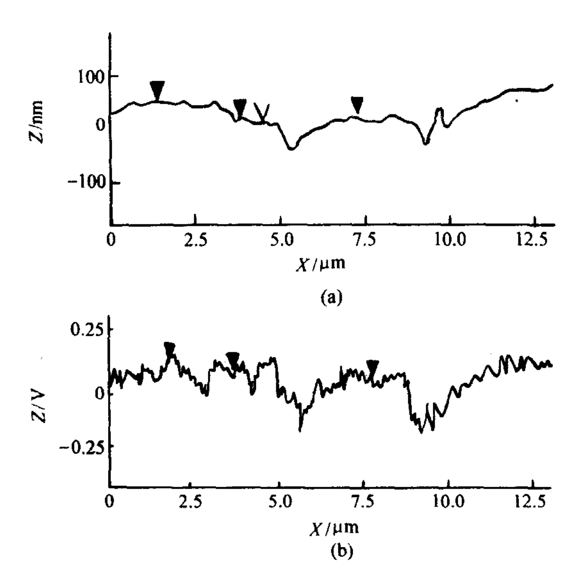


图 5.3-20 SiC/Cu 复合材料形貌和热图相对应的形貌截面曲线（a）和热电压截面曲线（b）

为了得到复合材料界面形貌和界面热性能的关系，并将热图中的界面电压值转化成界面热导率值，可以使用 MATLAB，EXCEL 等数字处理软件，处理代表形貌高度和热电压的 ASCAII 码矩阵数据组。通过数形结合和数据运算，建立起界面形貌数据组（高度值）与界面热导率数据组（电压值）之间的一一对应关系。在此基础上，将界面局域的 ASCAII 码转化成界面相对热导率，以便直观研究界面局域的热传导规律。

由于热图中除了反应出样品表面热信息之外，还包含样品表面的形貌信息，以及界面元素富集和界面化合物的形成等因素，如何将热信息与形貌等信息分辨和分离是目前尚未解决的问题。此外实验热电压值也需要进行校正。因此上述初步结果只能视作是半定量或相对的界面热导率。表 5.3-4 为按照上述方法求出的 SiC_p/Cu 复合材料界面相对热导率。

表 5.3-4 金属基复合材料界面特征及界面导热率

材　料	SiC/Cu 复合材料	SiC/Al 复合材料
界面类型	不浸润界面	浸润界面
热电压/V	0.7～0.9	1.0～1.1
界面宽度/nm	250～500	160～300
界面平均宽度/nm	400	200
界面热导率/W·(m·K)$^{-1}$	60～80	105～110

6 界面结合状态对金属基复合材料性能的影响

在复合材料中，界面的作用十分关键。在前几节中，很清楚地体现出增强体/基体界面有许多重要现象发生。对于金属基复合材料而言，有关界面性能的研究始终是热点问题：即获得较高的界面连接强度（有效地把载荷传递给增强体）和对环境破坏的良好抗力。通过改变界面结合状态从而改善复合材料性能的研究近来受到了极大关注。人们通过控制界面反应、对增强体表面涂覆（并通过改变涂覆物、控制涂覆量）等方法来改善界面结合状态从而有效地提高了界面性能。

6.1 界面反应对金属基复合材料性能的影响

对界面反应对硼酸铝晶须增强铝复合材料弹性模量影响的研究结果表明，在 ABOw/AC8A-Al 复合材料中的界面反应可通过铸造温度加以改变，铸造温度越高，晶须与基体的界面反应越严重。另外，界面反应产物的微观组织结构也会受到铸造温度的影响。图 5.3-21 为复合材料的弹性模量与铸造温度的关系曲线。当铸造温度低于 800℃时，复合材料的弹性模量随铸造温度升高而增加，当铸造温度超过 800℃时，弹性模量随铸造温度的升高而降低。很显然，对于该种复合材料的弹性模量存在一个优化的界面反应程度，这与不同铸造温度下界面反应产物的微观组织结构变化有关。

图 5.3-22、图 5.3-23、图 5.3-24 则分别是该种复合材料的拉伸断裂强度、拉伸断裂功以及冲击韧性与铸造温度的关系曲线。ABOw/AC8A 复合材料在铸造温度为 760℃时获得最佳的拉伸强度、拉伸断裂功及冲击韧性。当铸造温度较低时，界面结合较弱，引起界面脱粘，复合材料的强度和韧性较低；当铸造温度较高时，界面反应程度较高，界面反应产物连续分布在界面上，界面反应产物的断裂引起复合材料强度和韧性降低。

对于金属基复合材料，已确定的界面特征与复合材料性能之间定量关系不多。然而已经证明，弱的界面结合会导致弹性模量和加工硬化率的减小。这很容易根据载荷传递的减少来解释。在载荷传递逐渐减弱和相应的弹性模量减小的例子中，发现这是预先的塑性变形和逐渐进行的界面反应的结果。

针对界面反应对 $Al_{18}B_4O_{33}$ w/6061Al 复合材料腐蚀行为的研究表明，随固溶处理时间的增加，晶须与基体之间的界面反应程度不断增加。当固溶处理时间较长时，界面反应产物几乎覆盖了整个晶须表面。图 5.3-25 为不同固溶处理时间下该种复合材料的循环极化曲线。随界面反应程度增加，复合材料循环极化曲线上滞后环面积明显减小，保护电位值显著提高，说明随界面反应程度的增加（即固溶处理时间的增加）复合材料的局部腐蚀性能得到显著提高。应力腐蚀试验表明，具有较高界面反应程度复合材料的应力腐蚀抗力最高。由此表明晶须与基体之间的界面反应消除了晶须与基体间的缝隙，改善了界面结合状态。从而引起复合材料腐蚀性能的变化。

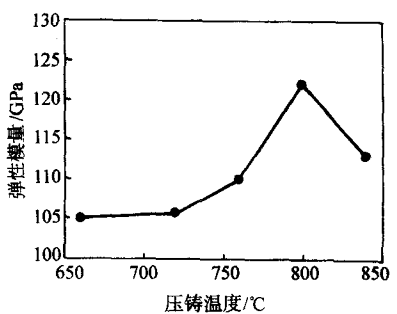


图 5.3-21 $Al_{18}B_4O_{33}$ w/AC8A 复合材料弹性模量与压铸温度关系曲线

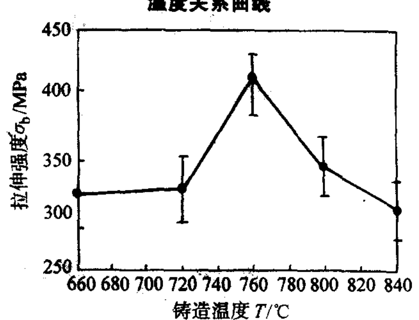


图 5.3-22 $Al_{18}B_4O_{33}$ w/AC8A 复合材料拉伸强度与铸造温度关系曲线

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

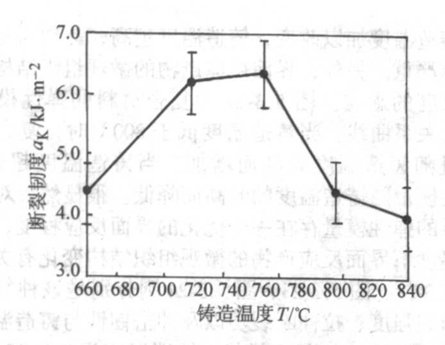


图 5.3-23 $Al_{18}B_4O_{33}$ w/AC8A 复合材料断裂韧度与铸造温度关系曲线

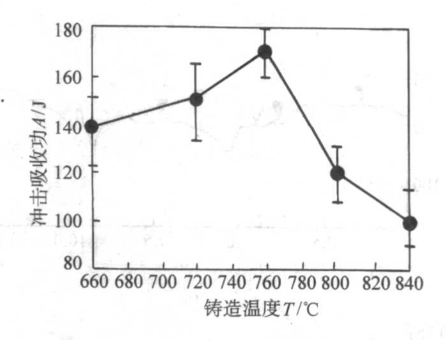


图 5.3-24 $Al_{18}B_4O_{33}$ w/AC8A 复合材料冲击韧性与铸造温度关系曲线

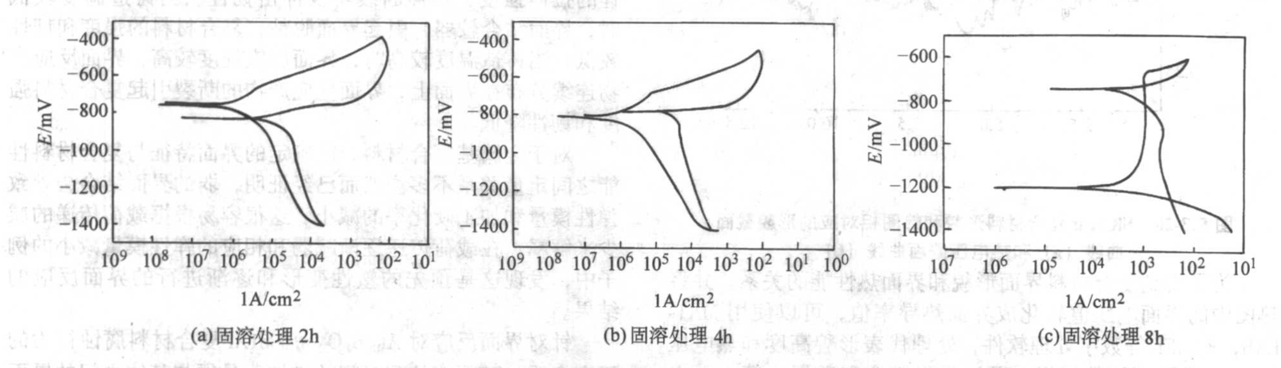


图 5.3-25 不同固溶处理时间下 ABOw/6061 复合材料的循环极化曲线

6.2 增强体表面涂覆对金属基复合材料性能的影响

对在 SiC 颗粒表面涂覆 Ni 增强 Cu 基复合材料的研究发现，涂覆后在 SiC 颗粒表面形成了一层均匀的 Ni 膜，在其复合材料中 SiC 颗粒均匀分布在 Cu 基体中。典型的 Ni 涂层及无涂层 SiC 颗粒复合材料的弯曲应力应变曲线如图 5.3-26。其中 $SiC_{p(Ni)}$/Cu 复合材料展现出比 SiCp/Cu 更好的弯曲强度和塑性组合，相应的涂层复合材料的强度及伸长率是 445 MPa 和 27.3%，而无涂层复合材料的强度及伸长率是 381.5 MPa和 24.6%。图 5.3-27 为两种复合材料断裂后的断口形貌。从中可发现 SiCp/Cu 复合材料的断裂机制包含 Cu 基体的塑性断裂及 SiC-Cu 界面的脱粘。在断裂表面可清晰观察到拔出的 SiC 颗粒及较大的韧窝。由此可说明 SiC-Cu 之间较弱的界面结合强度是导致其相对较低的弯曲强度及延展性的主要原因。而 $SiC_{p(Ni)}$/Cu 复合材料的断裂则显示出不同的形貌。其断口表面粗糙度增大，SiC-Cu 之间较弱的结合减少，颗粒从基体中拔出的现象在断裂表面不明显，严重的塑性变形是其断裂的主要机制。

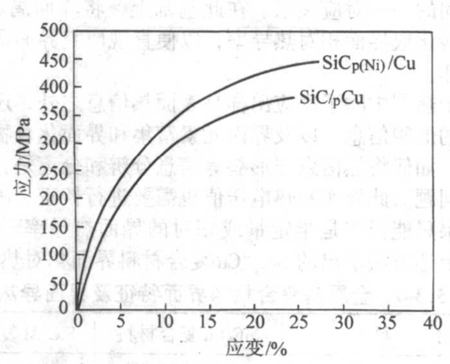
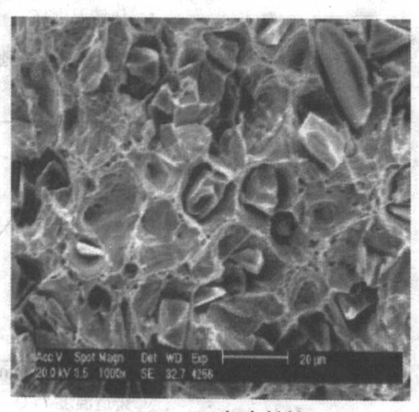
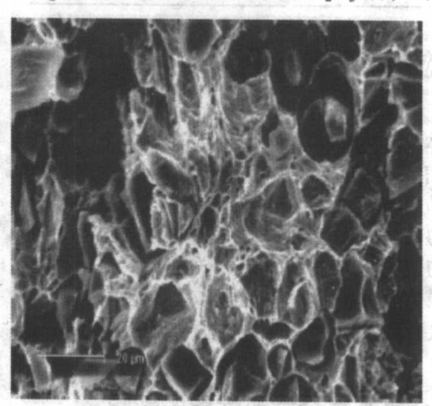


图 5.3-26 Ni 涂层及无涂层 SiC 颗粒复合材料弯曲应力应变曲线

采用溶胶-凝胶方法在硼酸铝晶须表面涂覆 α-Al_2O_3 及 α-Al_2O_3 涂层，然后用挤压铸造方法制备了表面涂覆硼酸铝晶须增强 6061Al 复合材料。晶须表面无涂覆复合材料的界面上形成了大量的界面反应产物，同时消耗了基体中大量的 Mg 元素；当晶须表面涂覆 Al_2O_3 后，可最大限度地控制压铸



(a) Sicp/Cu复合材料



(b) $Sicp_{(Ni)}$/Cu复合材料

图 5.3-27 两种复合材料断裂后的断口形貌

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

态复合材料中的界面反应。其中晶须表面涂覆 α-Al_2O_3 较涂覆 γ-Al_2O_3 更能有效阻止界面反应。图 5.3-28 是三种不同界面反应状态复合材料的弹性模量，未涂覆复合材料的弹性模量最小，晶须表面涂覆 γ-Al_2O_3 后复合材料的弹性模量大约提高了 10%。Al_2O_3 涂层的方法不仅影响复合材料的弹性模量，而且影响复合材料的断裂行为。图 5.3-29 是三种复合材料的断口形貌。从中可见虽然三种复合材料的断裂面上均存在韧窝、断裂晶须和拔出晶须的现象，但是无涂层复合材料的断裂面上以形成大量的韧窝为特征，晶须拔出较少；而涂层复合材料的断裂面上出现大量的晶须拔出和界面脱粘、韧窝较少。

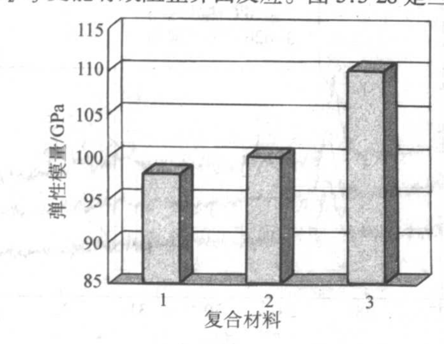
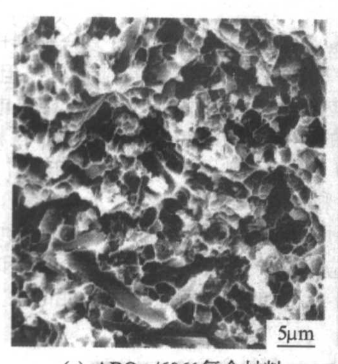
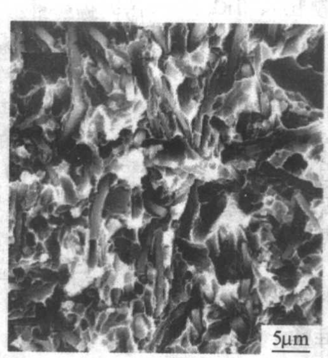


图 5.3-28 复合材料的弹性模量（晶须体积分数 25%）
1—ABOw/6061 复合材料；2—ABOw/γ-Al_2O_3/6061 复合材料；
3—ABOw/α-Al_2O_3/6061 复合材料

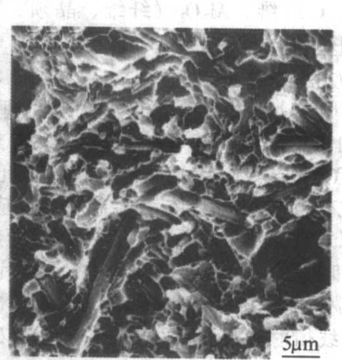
这种断裂面特征的差异表明氧化铝涂层的引入改变了硼酸铝晶须增强铝复合材料的拉伸断裂机制。由于无涂层复合材料的界面反应很剧烈，形成强的界面结合，因此断裂易于在近界面基体合金中发生，断裂面上难以看到拔出的晶须。涂层的引入使界面反应减弱，室温断裂易于在涂层-基体界面处产生，涂层复合材料的涂层-基体界面结合力减弱，涂层复合材料在拉伸时易出现界面脱粘、拔出的晶须也较多。



(a) ABOw/6061复合材料



(b) ABOw/α-Al_2O_3/6061复合材料



(c) ABOw/γ-Al_2O_3/6061复合材料

图 5.3-29 复合材料的拉伸断口形貌（晶须体积分数 25%）

对硼酸铝晶须表面涂覆 NiO 对硼酸铝晶须增强铝复合材料拉伸强度影响的研究结果表明，涂覆 NiO 的晶须在 T4 处理过程中能够与铝基体发生反应，且界面反应程度随 T4 处理时间而增加。但此界面反应并不损伤晶须，也不消耗基体合金元素。图 5.3-30 为铸态复合材料的透射电镜照片，NiO 连续或不连续地分布在晶须表面。经 T4 处理后，晶须与基体发生界面反应，形成 Al_2O_3（见图 5.3-31）。T4 处理时间对复合材料拉伸强度影响示于图 5.3-32，经 T4 处理后复合材料的最高抗拉强度可达 450 MPa。表明复合材料通过涂层晶须增强后可通过 T4 处理得到优化。

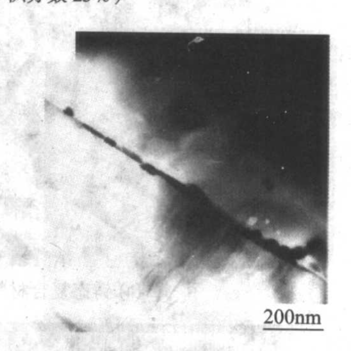


图 5.3-31 T4 处理 1 h 后复合材料的透射电镜照片

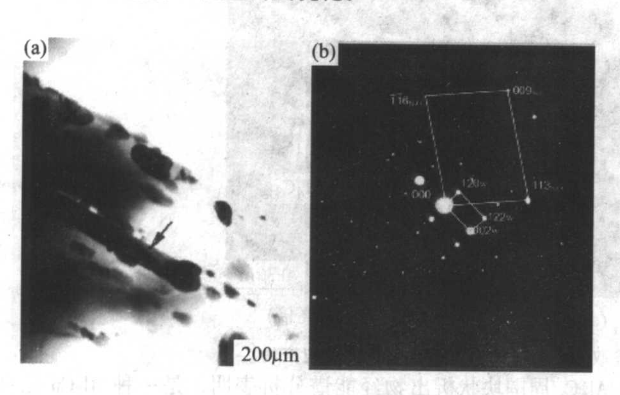


图 5.3-30 铸态复合材料的透射电镜照片

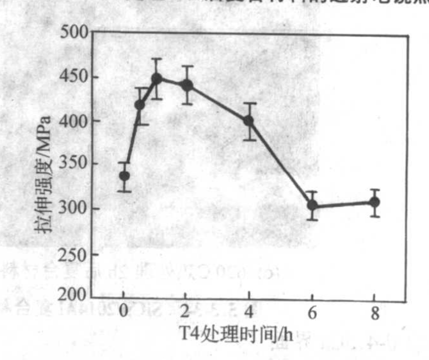


图 5.3-32 T4 处理时间对复合材料拉伸强度影响

当界面反应程度较低时，界面反应对复合材料拉伸强度的改善随 T4 处理时间的增加而提高，当 T4 处理时间较长时，相对较高的界面反应，脆性相 γ-Al_2O_3 变得越来越多，复合材料的拉伸强度随 T4 处理时间的增加逐渐降低。

7 金属基复合材料界面微观结构

界面是金属基复合材料的主要组成部分之一，是连接增强体和基体之间的桥梁。金属基复合材料在高温下制备和高

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

温下使用时，基体和增强体会发生反应，生成脆性化合物，严重影响了复合材料的性能，以碳纤维（Cf）增强金属基复合材料为例，其承受外加载荷主要靠碳纤维。由于增强纤维和基体在力学性能以及物理化学性能上的差异，界面的微观结构和性能对复合材料的力学性能及其他性能起决定性作用。对于金属基复合材料在不同的受力状态和破坏条件下，应有与强度相适应的最终理想界面结合状态。结合强度适中的界面在一定程度上能有效传递载荷，且能在承受较高应力时发生脱粘，使应力趋于均匀分布，避免裂纹向纤维内部扩展，纤维的高承载能力得以充分发挥，此时复合材料具有最佳的力学性能；而过大的界面结合强度反而使纤维失去拔出过程而发生脆性断裂，故对复合材料的强度不利。因此是否有理想的界面结构是获得高性能金属基复合材料的关键。

7.1 铝基复合材料界面微观结构

可作为铝合金的增强体主要有 SiC（纤维、晶须、颗粒）、B 纤维、C 纤维、Al_2O_3（纤维、晶须、颗粒）、TiC_p、TiB_{2p}、不锈钢丝等。

（1）SiCp/2024Al 界面

图 5.3-33 为经过 620℃和 900℃分别热处理 1 h 或 2 h 后从 SiCp/2014Al 复合材料中电化学提取的颗粒 X 射线衍射结果。因为 620℃对于基体 2024Al 合金而言此时已处于液固共存状态，碳化硅颗粒将与基体铝合金发生反应。从 X 射线衍射结果可以发现，热处理后反应产物数量随热处理温度和保温时间增加而增加，衍射结果相继显示出硅峰（2θ 在 28.43°）和 Al_4C_3 峰。铸态 SiCp/2012Al 复合材料电化学提取的颗粒，X 射线衍射分析没有发现图中所示的硅峰，说明制备过程中颗粒与铝合金基体接触时间相对短，相应的界面反应产物数量少。

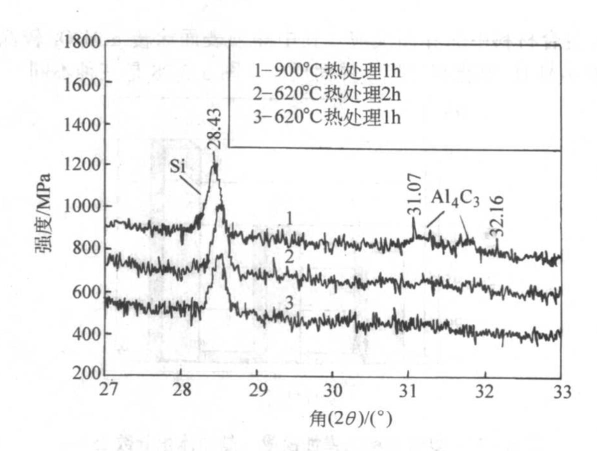
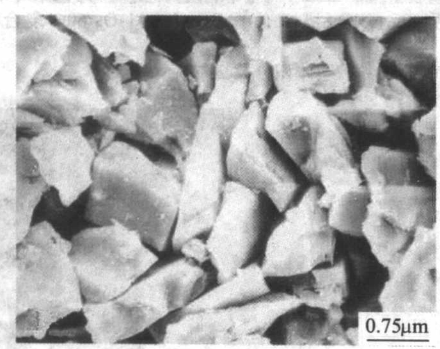
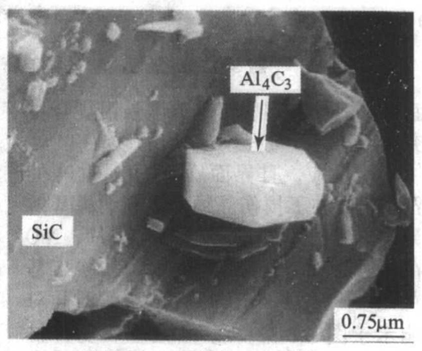


图 5.3-33 SiCp/2014Al 复合材料热处理后电化学提取 SiC 颗粒的 X 射线衍射曲线

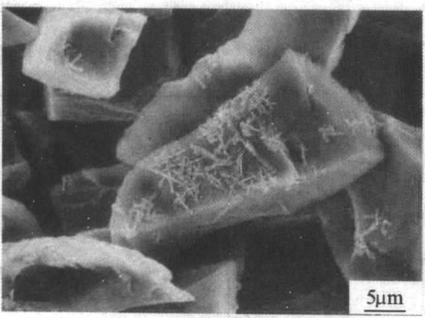
图 5.3-34a 为铸态的 SiCp/2024Al 复合材料电化学提取后的颗粒形貌，其表面几乎看不出反应产物，但图 5.3-34b 为经 620℃ 2 h 热处理后 SiCpP2024Al 复合材料电化学提取的 SiC 颗粒表面的反应产物形貌，发现从 SiC 颗粒表面生长出来的反应产物 Al_4C_3 宏观呈六方片状结构。图 5.3-34c、d 分别为该复合材料在 620℃ 2 h 热处理后颗粒表面形貌，可以看出大量的界面反应产物 Al_4C_3 在 SiC 颗粒表面形成，其中图 5.3-34c 反应产物像树枝状，从图 5.3-34b 和图 5.3-34d 可以直观地看出 Al_4C_3 的生长特点是由单元的六方片状结构堆垛方式生长。



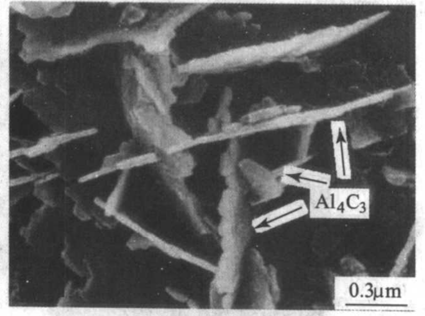
(a) 铸态复合材料



(b) 620℃热处理 2h 后复合材料(块料 Al_4C_3 产物)



(c) 620℃热处理 2h 后复合材料(低倍)



(d) 620℃热处理 2h 后复合材料(高倍)

图 5.3-34 SiCp/2014Al 复合材料热处理后提取 SiC 颗粒扫描电镜观察到的反应产物

（2）C_f/Al-4.5Cu 界面

TEM 观察发现，C_f/Al-4.5Cu 界面区域大约为几十纳米厚，界面区存在一定的界面反应产物，尺寸较小，主要呈不连续或弥散分布，在界面上及其附近区域不仅存在细棒状呈弥散分部的反应产物，而且在棒状析出物周围由大块析出相。已有的各种研究表明：这种细棒状反应物为 Al_4C_3 相。Al_4C_3 周围块状析出物经能谱分析表明，是一种 Al-Cu 化合物相，进一步做选区电子衍射（SAD），标定它是 $CuAl_2$ 相。同时实验过程中发现 $CuAl_2$ 相在界面上不同位置形貌差异较大，有些呈柱状，有些呈块状，有些则呈片状，究其原因，一方面 $CuAl_2$ 的长大受到其形核与长大过程中“时空”条件、结晶热力学与动力学条件的影响，另一方面则与界面区

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

域的碳纤维表面状态以及 Al_4C_3 的形成有关。观察还发现，柱状 $CuAl_2$ 相直接依附碳纤维表面无 Al_4C_3 处开始形核并长大，而块状与片状 $CuAl_2$ 相与碳纤维之间均有 Al_4C_3 相存在。

另外，C_f/Al-4.5Cu 复合材料界面区域的另一重要特征是在界面上靠近基体一侧局部区域有高密度的位错存在。

(3) SiC 颗粒和短碳纤维混杂增强 ZA27 复合材料界面

1) SiC 颗粒同基体之间的界面　根据 TEM 观察，SiC 颗粒同基体之间的界面特征可分为以下两种：①SiC 颗粒与基体界面附近部分区域有析出相形成；②SiC 颗粒与基体界面无析出，界面平直。

SiC 颗粒与基体之间界面的某些区域存在细小粒状析出，能谱分析表明该析出相的成分主要为铝铜锌。根据文献分析该析出产物应为 T 或 T′相，其近似的组成分别为 $Cu_5Zn_2Al_3$ 或 Cu_3ZnAl_3。这是因为 ZA27 复合材料凝固过程中 Cu、Zn 在 α 和 β 界面处易偏析，比较容易形成富 Cu 和 Zn 的复合相或二元（三元）共晶产物。同样增强体 SiC 颗粒尺寸较大也被推移到最后凝固部位，这样在 SiC 颗粒界面处，缺陷较多，便于 T（T′）依附界面形核，依靠扩散机制长大从而形成界面上的析出产物。研究还发现 α-Al 内析出的 η 相，呈椭球状或球状，尺寸细小约为 0.5 μm，这是因为非平衡凝固使得 α-Al 中 Zn 含量过饱和后二次析出。η 相与界面上析出的 T（T′）相在形貌上有着明显区别，η 二次析出相呈现椭球或球状，而 T 或 T′相则呈多角形的块状。当 Cu、Zn 的偏聚浓度较低不足以引起析出或者析出在动力学上受到阻碍时，便会出现如上所述无析出的平直界面。

在 SiC 颗粒与基体之间界面上很大区域基本没有观察到反应产物，界面平直，这是由于 ZA27 合金的熔炼和浇铸温度较低。但在 SiC 颗粒的界面附近发现有大量位错，因为该复合材料经过热挤压，SiC 颗粒硬度高，很难变形。当 SiC 颗粒与基体之间发生形变时，基体塑性变形，SiC 颗粒本身几乎不变形且阻止基体的形变，这样便在其周围产生很大的内应力。同时 SiC 颗粒与 ZA27 合金基体两者的热膨胀系数相差很大，因此在加热时也会产生热应力，从而在 SiC 颗粒周围及其内部形成大量位错。

2) 碳纤维与基体之间的界面　根据 TEM 观察，碳纤维与 ZA 27 合金基体之间的界面特征可分为以下三种：①界面平直无析出；②界面局部区域有块状析出；③碳纤维与基体之间的界面存在无定型碳层。

采用上述工艺制备的 ZA27 基复合材料由于浸渗温度低，Zn 的含量高，碳纤维和 SiC 颗粒被生长的 α 和 β 相推移到最后凝固部位，最后凝固区域的液相温度较低且铝的浓度也较低，这样从成分和温度上 Al_4C_3 相难以形成。从 TEM 对试样各个区域的观察和 EDAX 测定，均没有发现 Al_4C_3 界面产物。界面区没有细小的块状析出，在界面附近有规则的层片状组织，这说明是碳纤维与 β 相之间的界面，层片状组织是 β 相的共析分解产物，其层片间距约为 0.1 μm。碳纤维与 β 相和 η 相以及共析组织（黑白相间部分）都没发现界面上的反应产物和析出特征。且基体同碳纤维之间界面平直。

此外，碳纤维与基体的界面上有一些块状析出相，呈空间多面体状的特征，能谱分析其成分为铜、锌、铝。此析出应为 T（T′）相。α 相中黑色椭圆状析出 η 相，并有位错线露头。凝固时 Cu、Zn 等受到生长的 α 或 β 推移，因此偏聚于较晚凝固的碳纤维附近，造成界面附近基体中 Cu、Zn 的含量较高。碳纤维表面能量较高，缺陷较多，周围基体中又存在 Cu、Zn 的偏聚。便于 T（T′）相依附界面形核。而 η 相的二次析出是在 α 相晶粒内均匀脱溶，长大呈球形、椭球形。T（T′）和 η 相在形态及所处位置上均有明显不同，这和前面所述的 SiC_P 与 T（T′）和 G 相所处位置相似。当 Cu、Zn 的偏聚浓度较低或者析出在动力学上受到抑制时便出现上文所述的第一种情况，碳纤维同基体之间没有化学反应，没有析出，界面平直。另外，在 α 内部二次析出椭球状或球状 η 相，在 η 相的周围可看出位错的运动及位错切过 η 相后留下的位错环，这对基体有一定的强化作用。

基体与碳纤维之间有 0.2~0.3 μm 厚的黑色物质。能谱显示该区域含一定量的锌、铝，衍射花样为模糊不清的非晶环。说明这是脱胶不彻底（速度过快）而残留的环氧树脂在高温下碳化，形成无定形碳层。一定量的锌、铝为扩散造成。无定形碳层与基体及碳纤维间的结合较好，挤压后没有发现产生裂纹以及发生脱粘等现象。

3) SiC 颗粒和短碳纤维之间的界面　TEM 观察发现 SiC 颗粒和短碳纤维之间的界面狭窄区域有一层黑色物质。能谱分析该产物含铜锌量较高。黑色的界面产物也是碳纤维脱胶不彻底残留的炭黑。

7.2 镁基复合材料界面显微结构

目前镁基复合材料中使用的增强物有 SiC 颗粒和晶须、碳纤维、Al_2O_3 纤维、B_4C 颗粒等，其中以 SiC 和碳纤维作为增强体研究的较多。

SiC_P 增强镁基复合材料主要有 SiC_P/ZM5、SiC_P/AZ80、SiC_P/AZ81、SiC_P/$MgAl_8$、SiC_P/$MgZn_6$、SiC_P/$MgRE_3$ 等。SiC 颗粒和镁合金基体不发生界面反应，界面化学相容性较好。

真空压力浸渍法制备的 SiC_P/ZM5 复合材料的界面显微特征为，界面上由于铝元素的偏聚而形成了块状和细针状的 γ（Mg17Al12）相，但其与基体间不存在确切的位向关系，这可能与 ZM5 中铝含量较低有关。另外，在少数界面上观察到 SiC 颗粒表面的氧和液态的镁反应生成的微晶 MgO。

用搅拌铸造法制备的 SiC_P/AZ80 和 SiC_P/AZ81 复合材料界面光滑，无反应层，界面处生成共晶 γ 相，γ 相在 SiC 表面形核且具有确定的位向关系：$[1\bar{1}01]_{SiC}$ // $[1\bar{1}1]_\gamma$ 及 $(01\bar{1}1)_{SiC}$ // $(110)_\gamma$，γ 相与 SiC_P 界面为半共格界面。而对于 SiC_P/AZ81 复合材料，存在另一种取向关系：$[2\bar{1}\bar{1}0]_{SiC}$ // $[100]_{Cu5Zn8}$ 及 $(0001)_{SiC}$ // $(001)_{Cu5Zn8}$，由于 AZ81 含较多的 Zn 和 Cu，在凝固过程中 Zn 和 Cu 被推挤到固液界面的前沿，导致 Cu_5Zn_8 在 SiC 表面形核。

有人认为 SiC 颗粒增强纯镁界面结合稳定、强度高且无沉淀物；SiC 颗粒增强 $MgAl_8$ 和 $MgZn_6$ 界面特征与纯镁相似，无 $3SiC + 4Al = Al_4C_3 + 3Si$ 反应发生；SiC_P/$MgRE_3$ 界面具有好的润湿性，但大量羽毛状 Ce_3Si_2 相的出现弱化了界面结合强度。

搅拌铸造法制备的 SiC_P/ZCM630 和 SiC_P/ZC71 复合材料的界面处存在明显的原子扩散，Mg、Cu 等扩散进入 SiC 晶格，形成有序结构，从而强化界面结合。在界面处，与 SiC 颗粒具有确定位向关系的共晶相 $Mg(ZnCu)_2$，其尺寸在 30~500 nm，同时还观察到 SiC 表面吸附的 SiO_2 与镁反应形成块状的 Mg_2Si 相，其与 SiC 颗粒无取向关系。

SiC 晶须与纯镁的物理润湿性较好，且两者不发生化学反应，化学相容性好。挤压铸造法制备的 SiC_w/AZ91 复合材料的界面处发现共晶产物 $Mg_{17}Al_{12}$ 在 SiC 晶须表面形核，但无反应产物 Mg_2Si（$SiC + 2Mg = Mg_2Si + C$）和 Al_4C_3（$3SiC + 4Al = Al_4C_3 + 3Si$），说明 SiC 晶须与镁基体具有良好的化学相容性。但在预制件中添加磷酸铝黏合剂的复合材料中有界面反应存在：$Al(PO_3)_3 + 9Mg = 9MgO + Al + 3P$，而且反应产物 MgO 与基体具有特定的位向关系：$\{111\}_{MgO}$ // $\{111\}_{SiCw}$，$\langle 101 \rangle_{MgO}$ // $\langle 101 \rangle_{SiCw}$。挤压铸造法制备的 SiC/MB15 复合材料的界面中，发现在界面处 SiC 晶须表面粗糙

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

不平，附着许多纳米颗粒，经高分辨电子显微确定为 MgO，且 SiC 和 MgO 具有取向关系：$[\bar{1}1\bar{1}]_{SiC}$ // $[110]_{MgO}$、$(11\bar{1})_{SiC}$ // $(\bar{1}1\bar{1})_{MgO}$。

C_f/Mg 复合材料中碳纤维在高温下易与镁发生反应。碳纤维石墨化程度较低时，在碳纤维和基体界面处发现平行或垂直于纤维轴方向生长的细小晶粒层，其主要是镁基体的亚晶和$Mg_{17}Al_{12}$共晶相。随着碳纤维的石墨化程度的增加，界面平直光滑，仅发现少量与镁基体具有确定位向关系的块状或针状的 $Mg_{17}Al_{12}$ 共晶相。镁与石墨有良好的化学相容性，石墨纤维结晶较完善，自由能低而处于热力学稳定状态，纤维表面光滑，孔隙率低，一般不与镁发生化学反应。由于石墨纤维和镁基体的热膨胀系数的差异使得界面处形成大量的孪晶和位错。在石墨增强镁基复合材料中，铝易在界面处偏聚，最大偏聚量为基体含量的两倍。

用真空压力浸渍法制备的 C_f/ZM5 复合材料界面上，纤维和基体结合良好，无微观孔洞存在。界面有块状或针状的 γ 相，γ 相的析出与镁基体具有一定的位向关系，即 $[001]_\gamma$ // $[01\bar{1}2]_{Mg}$，$(110)_\gamma$ // $(0001)_{Mg}$，$(\bar{1}10)_\gamma$ // $(01\bar{1}0)_{Mg}$。

镁与 B_4C 颗粒不发生界面化学反应，二者具有良好的化学相容性，但 B_4C 颗粒本身在 500℃以上易发生氧化生成玻璃态的 B_2O_3，而镁和 B_2O_3 发生化学反应：$4Mg + B_2O_3 = 3MgO_{(s)} + MgB_{2(s)}$，$3Mg + B_2O_3 = 3MgO_{(s)} + 2B_{(s)}$。

挤压法制备的（$SiC_w + B_4C$）/MB15 复合材料界面处高分辨电子显微镜显示 MgO 和 MgB_2 共生在 SiC 晶须表面上，而且与 SiC 晶须具有确定的取向关系。

对于 Al_2O_{3f}/Mg 复合材料，由于在高的制备温度下，Al_2O_3 不可避免地会和液态的镁发生化学反应：$3Mg + Al_2O_3 = 3MgO + 2Al$，$3Mg + 4Al_2O_3 3MgAl_2O_4 + 2Al$，从而在界面处生成 MgO 和尖晶石 $MgAl_2O_4$，而且 Al_2O_3 纤维表面的空洞层引起的毛细作用可促使界面反应层厚度增加，使复合材料力学性能严重损伤。

挤压铸造法制备 Al_2O_3 短纤维增强 AZ91 镁基复合材料的界面上发现 MgO 和 $Mg_{17}Al_{12}$ 共晶颗粒，MgO 的产生是镁基体和 Al_2O_3 增强物发生化学反应的结果。Al_2O_3 短纤维增强 MSR 镁基复合材料的界面上同样有细小的 MgO 析出。

7.3 钛基复合材料界面显微结构

钛及其合金很容易与大部分增强体发生反应，尤其在高温制备过程中反应剧烈，当增强体是 SiC 单丝时，生产钛基复合材料通常采用扩散连结法，这会引起很明显的界面反应，反应层对性能产生很大的影响。

对于 SiC/Ti 复合材料，SiC 在钛合金中很不稳定，根据钛合金成分的不同可在界面区生成多种化合物，通常在含有 SiC 的钛基复合材料中生成脆性界面层。

典型的 SiC 纤维增强钛合金的界面区域微观结构，由以下几部分组成：SiC、C 涂层、界面反应层、基体中的贫 β 相区、正常基体。靠近反应层的基体存在一个贫 β 相区，这是由于基体中的 β 相稳定元素向界面扩散所导致。

对于 B/Ti 复合材料，B/Ti 系中生成两种化合物，在高温和室温都稳定的 γ-TiB_2，以及在一定温度范围内稳定的 δ-TiB_2。

7.4 铁和铁合金基复合材料界面显微结构

对于 SiC/Fe 复合材料，SiC 虽然很稳定，但在铁介质的作用下，在 1 100℃下分解为 SiC 和 C 并都以原子的形式向铁基体中扩散。SiC 与 Fe 过渡反应形成的硅铁化合物及偏聚的菊花状石墨恶化了基体及界面性能。

7.5 其他体系

在 ZA27 + 16vol% Si 复合材料中，硅和锌铝基体之间的界面平直。在 α-Al 和 Si 相之间的界面近铝的一侧发现有细小的析出相（η-相），η-相附近有大量应力条纹，没有析出处的界面平直光滑。

采用原位反应法（XD 法）制备的 NiAlFe-TiB_2 复合材料，增强颗粒 TiB_2 和 β-Ni（Al，Fe）结合紧密，界面干净、光滑、平整，无反应产物和过渡层存在。

编写：耿　林（哈尔滨工业大学）

第4章 陶瓷基复合材料界面设计

1 陶瓷基复合材料界面问题

由于陶瓷基复合材料使用温度高，界面设计需要考虑界面结合强度、界面热物理相容性和界面热化学相容性。

1.1 界面结合强度

根据强韧化原理，陶瓷基复合材料的强韧化需要合适的界面滑移与脱粘强度，而界面滑移和脱粘强度与界面结合强度有关。界面结合强度越高、界面滑移与脱粘强度也越高。界面结合强度由机械结合、物理结合和化学结合三部分组成（图 5.4-1），其中界面热化学反应产生的化学结合无疑是最强的。由于制备温度高，热失配程度大，基体和增强体分子体积和晶格间距相近等原因，一方面可能发生界面烧结而使物理结合很强，另一方面可能产生高径向压力而使机械结合很强。因此，即使不发生界面反应，陶瓷基复合材料也有强烈的强界面结合倾向。

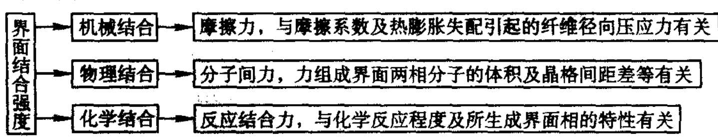


图 5.4-1 复合材料的界面结合强度

1.2 界面热物理相容性

对于陶瓷基复合材料，理想的状况是承载之前增强体受一定的张应力，而使基体受一定的压应力，以提高基体的开裂应力。因此，从界面热物理相容的角度讲增强体的热膨胀系数（CTE）应该比基体稍大。但一般来说，陶瓷基复合材料的热膨胀失配程度比较严重。一方面，高模量高强度增强体的 CTE 可能比基体小或与基体接近；另一方面，可能在某一温度区间内匹配而在其他温度区间内失配。在低温下热膨胀失配使增强体受压应力，基体受拉应力，而在高温下正好相反。因此，增强体轴向的热膨胀失配严重时不仅使基体产生裂纹，而且损伤增强体。低温下基体裂纹的存在使陶瓷基复合材料的抗环境性能下降而且对温度梯度很敏感。由于热膨胀失配，低温下 C/SiC 的氧化更严重（图 5.4-2）。增强体径向的热膨胀失配改变界面结合强度，从而改变复合材料的剪切模量。

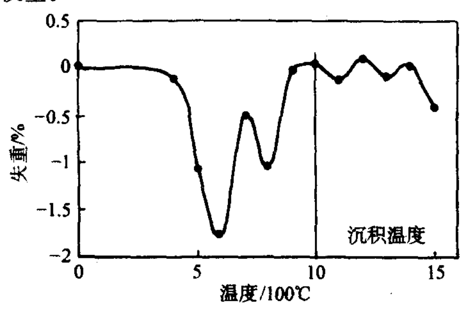


图 5.4-2 温度对 C/SiC 氧化行为的影响

理论分析表明，增强体的直径越小，体积分数越低，界面结合强度越低，界面热物理相容性越好。

1.3 界面热化学相容性

由于在高温成形和服役的过程中很容易发生界面反应，陶瓷基复合材料的界面热化学相容性很差。界面反应可以分为两种：化学反应和固相烧结。界面反应有三方面的后果：一是产生强界面结合，降低断裂韧性；二是损伤增强体，降低强度性能；三是产生脆性界面相，即损伤纤维又加速界面裂纹扩展，降低强度和韧性。因此，陶瓷基复合材料应该避免发生界面反应。

界面化学反应可以分为固相反应和气相反应。发生固相反应后，增强体和基体界面转变为界面区，包括一个界面相、两个界面和两个过渡层（图 5.4-3）。如果在增强体和基体之间预制与界面反应产物相同的界面层，不仅可以防止界面反应，而且可以有效抑制界面扩散。由于界面层含有纤维和基体组元，纤维和基体在界面层中的互扩散属于自扩散，而自扩散速度很低。

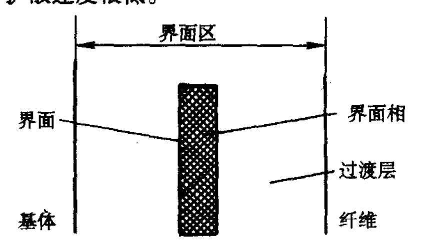
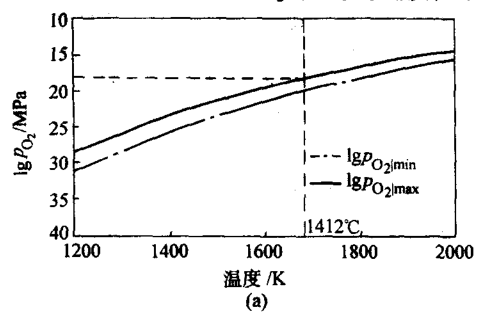


图 5.4-3 界面反应与界面结构

$SiC-SiO_2$ 是最常见和最典型的界面气相反应界面，界面气相产物是 CO。采用热力学计算的方法计算界面 CO 的压力。CO 的压力不仅与界面氧活度有关（图 5.4-4a），也与温度有关（图 5.4-4b）。根据氧在 SiO_2 中的扩散速度，界面平衡



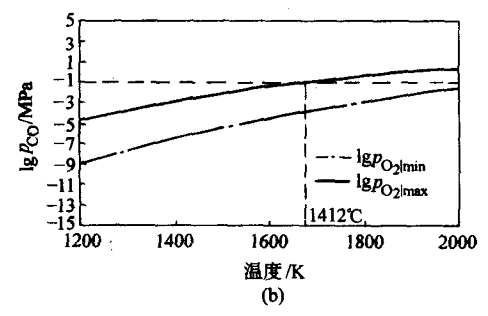


图 5.4-4 $SiC-SiO_2$ 界面上氧活度和界面反应生成 CO 压力与温度的关系

氧活度在一定范围内变化。与之相对应，界面 CO 的压力也在一定范围内变化。从热力学角度讲，SiC-SiO_2 界面在 1 412℃的界面 CO 压力可以达到 0.1 MPa。显然，高界面气相压力无论发生在界面层内还是基体内部都对复合材料的性能造成很大损伤。因此，界面气相反应是提高陶瓷基复合材料使用温度的主要障碍之一。

2 陶瓷基复合材料的界面层

2.1 界面层的作用

实际上，依靠材料体系的选择使增强体和基体的界面满足界面热物理、界面热化学和适当界面结合强度的条件很困难，使用界面层是解决陶瓷基复合材料界面热膨胀失配、界面反应和界面强结合问题的最佳途径。因此，陶瓷基复合材料的界面设计主要是界面层的设计。要同时解决这三方面的问题，界面层必须满足下述基本条件：

1）低模量——缓解热膨胀失配；
2）低剪切强度——控制界面结合强度；
3）与纤维和基体共有化学组元——防止界面化学反应。

2.2 界面层与界面破坏

与增强体相比，低模量的界面层可以看作塑性体。当界面切应力大于界面层的屈服剪切强度时

$$\tau_i > \tau_y \tag{5.4-1}$$

界面层内将发生屈服变形，增强体和基体组成屈服界面。屈服界面增强体和界面的应力分布与滑移界面相似。如果界面层可以看作理想的塑性体，纤维的临界长度为

$$\frac{l_c}{d} = \frac{\sigma_{fu}}{2\tau_y}$$

由于界面层使陶瓷基复合材料的界面由增强体/基体界面转变为界面层/增强体和界面层/基体两种界面，裂纹在陶瓷基复合材料的界面扩展存在三种路径：界面层/纤维界面、界面层/基体界面和界面层内部。裂纹在界面上的扩展是界面滑移的结果，而在界面层内的扩展是界面层屈服的结果。如果界面的脱粘强度大于界面层的屈服强度

$$\tau_d > \tau_y \tag{5.4-2}$$

则裂纹在界面层内扩展。显然，裂纹在界面层内的扩展阻力更大。因此，界面屈服破坏比滑移破坏对陶瓷基复合材料的强韧化更有利。在没有界面层的情况下，陶瓷基复合材料只能依靠界面滑移。在有界面层的情况下，陶瓷基复合材料可以发生界面滑移，也可以发生界面屈服，并且可以通过界面层厚度进行调整。

2.3 影响界面结合强度的因素

（1）界面厚度

在界面层材料一定的情况下，界面结合强度与界面层厚度有关。界面层太薄，界面结合强度过高，复合材料呈脆性破坏。界面层太厚，界面结合强度过低，复合材料呈剪切破坏。随着界面层厚度增加，复合材料的韧性提高，但强度降低。因此，界面层厚度存在最佳取值范围。具有不同厚度 PyC 界面层 C/SiC 的应力-应变曲线见图 5.4-5。无界面层的 C/SiC 不仅呈脆性破坏，而且热膨胀失配对纤维的损伤大幅降低强度（图 5.4-5 曲线 D）。界面层厚度合适时，C/SiC 不仅强度高，而且呈韧性断裂，具有类似金属的断裂行为（图 5.4-5 曲线 E、F）。界面太厚时，由于剪切破坏，虽然 C/SiC 仍呈韧性断裂，但强度和韧性都有明显下降（图 5.4-5 曲线 G）。

（2）界面结构

层状结构剪切强度低，裂纹更容易在层间扩展，是界面层理想的结构。用化学气相渗透法（CVI）制备的界面层一般都具有一定取向的层状结构（图 5.4-6）。

（3）界面强度

PyC 界面层热处理温度对 C/SiC 强度的影响见图 5.4-7。

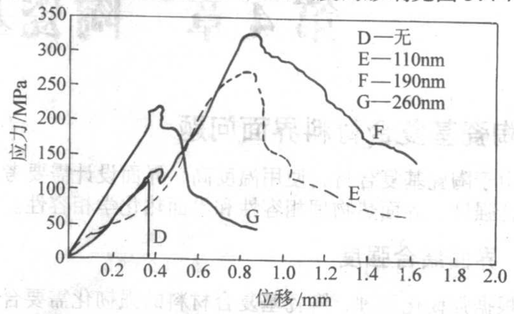


图 5.4-5 PyC 界面层厚度对 C/SiC 应力-应变关系的影响

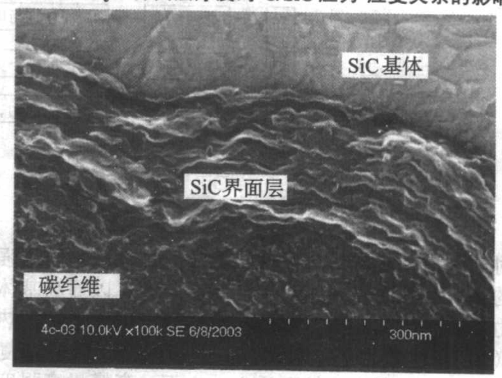


图 5.4-6 CVI 制备 PyC 界面层的层状结构构

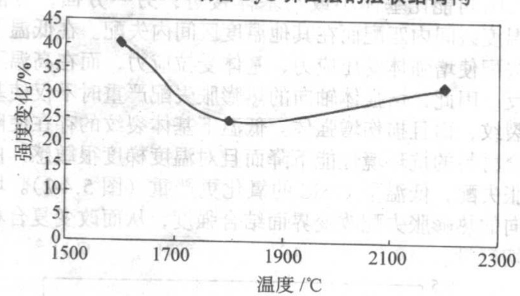


图 5.4-7 PyC 界面层热处理温度对 C/SiC 强度的影响

2.4 界面层与增强体

（1）增强体长径比

陶瓷基复合材料在避免界面反应这一点上的要求是一致的，但由于增强体不同，在热膨胀失配和界面结合强度方面的要求也不完全相同。长径比越小，增强体中承受的张应力和界面切应力越小，热膨胀失配对增强体的损伤越小，但增强体的强化作用也越小。提高界面结合强度可以减小增强体的临界长径比，从而提高增强体的强化作用，但同时增加了热膨胀失配对增强体的损伤。对于纳米颗粒复合材料，强界面结合对强度和韧性都有利。对于微米颗粒复合材料，适当强的界面结合对增强体的损伤不大，但可以提高强度。对于纤维复合材料，适当弱的界面结合可以减小损伤，也可以提高韧性。对于晶须复合材料，长径比高时界面结合适当弱，长径比低时界面结合适当强。

（2）增强体强度

界面结合强度除了与增强体的长径比有关外，还与增强体的强度有关。在界面结合强度不变的情况下，随着增强体强度的提高，增强体的临界长径比越高。这意味着增强体的强度越高，复合材料的断裂应变越大而强度得不到明显提高（图 5.4-8）。换句话说，增强体的强度越高，要求界面结合

强度也越高。在界面层材料一定的条件下，界面层越薄，界面结合强度越高。因此，增强体的强度越高，界面层的厚度应该越薄。否则，复合材料容易发生剪切破坏，不能实现强度和韧性的合理匹配。

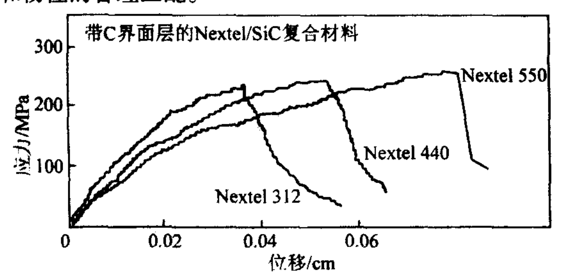


图 5.4-8 增强体强度对 Nextel/SiC 因力应变曲线的影响

2.5 界面层与强韧化

使用界面层对陶瓷基复合材料进行增韧以牺牲强度为代价，只能实现强度和韧性的合理匹配，而要同时提高强度和韧性需要研究全新的多尺度强韧化机理。“软硬兼施”是同时提高三种复合材料强度和韧性（强韧化）的核心思想。“硬”指的是基体在团束之间均匀沉积形成的高模量网络骨架，“软”指的是基体在团束内沉积形成的低模量内核，“兼施”指的是团束内外基体沉积不均匀形成内外的模量匹配关系。“硬”的骨架可以提高强度，“软”的内核可以提高韧性，“软硬”匹配可以提高强度和韧性。“软硬”匹配的结果是在团束内部形成尺度介于增强体和团束之间的“簇”，使三种复合材料均具有团束、簇和增强体与基体之间三种界面，从而使裂纹扩展复杂化。因此，簇是三种复合材料强韧化的微结构控制单元。

3 复合材料体系与界面层材料

陶瓷基复合材料大体上可以分为非氧化物和氧化物两类，其中非氧化物包括非氧化物/非氧化物、非氧化物/氧化物以及氧化物/非氧化物三种。非氧化物复合材料高温力学性能优异，但抗氧化性能较差。氧化物复合材料抗氧化性能优异，但高温力学性能较差。由于界面性质、性能特点以及应用领域不同，界面层材料也各不相同。

3.1 非氧化物复合材料界面层

（1）PyC 和 BN 界面层

为了防止界面热化学反应，非氧化物复合材料的界面层只能是非氧化物，而能够同时满足低模量和低剪切强度要求的界面层材料目前只有热解碳（PyC）和氮化硼（BN）。PyC 和 BN 也是氧化物/非氧化物和非氧化物/氧化物复合材料合适的界面层，因为氧化物增强体工作温度较低，非氧化物增强体与界面层是热化学稳定的。因此，界面层不会与增强体发生强烈反应，而与基体的反应可以进行控制。

目前研究和应用最广泛的非氧化物/非氧化物复合材料是 C/SiC 和 SiC/SiC，Nextel/SiC 是研究较为较多的氧化物/非氧化物复合材料，而 SiC/LAS 和 SiC/MAS 玻璃陶瓷是非氧化物/氧化物复合材料的典型代表。一般 PyC 界面层的最佳厚度为 0.1～0.3 μm（图 5.4-9），而 BN 界面层的最佳为厚度 0.3～0.5 μm（图 5.4-10）。这表明，BN 比 PyC 的界面结合强度高，因而复合材料强度更高，但断裂应变更低（图 5.4-11）。因此，PyC 界面层的破坏以界面滑移为主，而 BN 界面层的破坏以层内剪切为主。用 SiC/BN 和 SiC/PyC 复合界面层可以防止界面层与氧化物增强体或基体发生反应，其中 SiC 是反应阻挡层（图 5.4-12）。

PyC 和 BN 能有效提高陶瓷基复合材料的损伤容限，同时具有优良的热物理和热化学相容性，使其成为迄今为止最理想的界面材料，是各类陶瓷基复合材料界面层的首选。抗氧化性差是 PyC 和 BN 界面层的最大缺点。

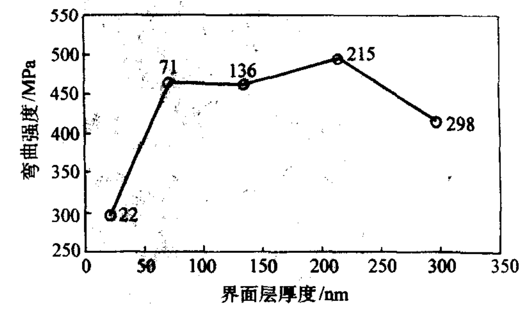


图 5.4-9 界面层厚度对 C/SiC 抗弯强度的影响

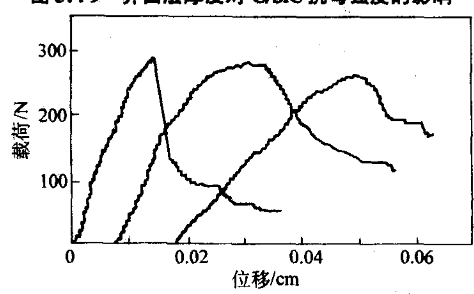


图 5.4-10 界面层厚度对 SiC/SiC 断裂行为的影响

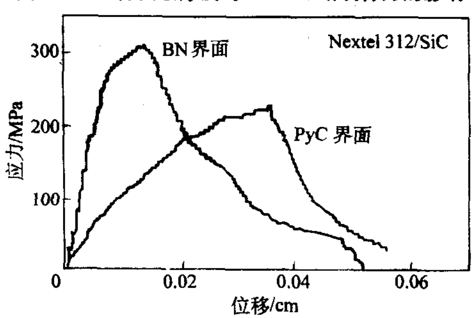


图 5.4-11 PyC 和 BN 界面层对 Nextel 312/SiC 复合材料断裂行为的影响

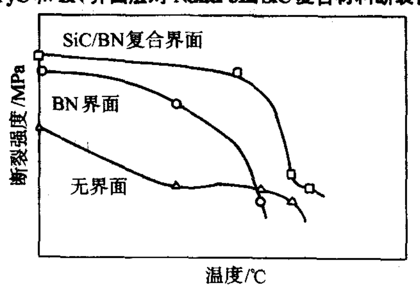


图 5.4-12 界面层对 SiC/LAS 复合材料断裂行为的影响

（2）复合界面层

复合界面层不仅能提高抗氧化性，也能使裂纹在界面上发生多次桥接、偏转与脱粘，从而提高裂纹扩展阻力。复合界面层主要有 BN/C/BN、BN/C/Si_3N_4、SiC/C/SiC 和 BN/SiC 等。图 5.4-13 为 Hi-Nicalon/SiC 复合材料的重复 10 次的 PyC-SiC 复合界面层，这种多次重复复合界面层一般表示为 $(PyC\text{-}SiC)_n$。

3.2 氧化物复合材料界面层

氧化物复合材料界面远比非氧化物复合材料界面层复杂，目前仍处于探索研究阶段。虽然提出了多种界面层材料体系，但大多数界面层作用机理尚不清楚，缺乏相关的性能数据支撑。因此，界面层材料体系研究的多，但用于氧化物复合材料制备的却很少。氧化物复合材料界面大体上可以分

为非连续界面和连续界面两种。

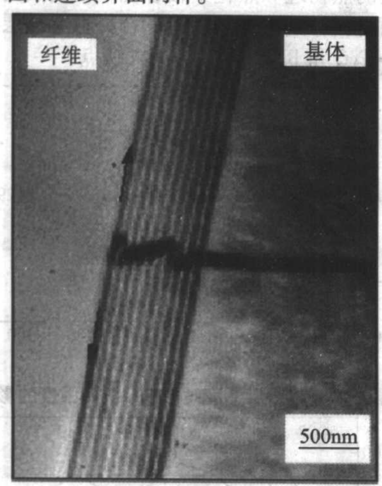


图 5.4-12　Hi-Nicalon/SiC 复合材料的（PyC-SiC)$_{10}$复合界面层

（1）非连续氧化物界面层

1）无界面多孔基体　多孔基体具有较低的名义模量，即使在没有界面层的情况下基体与增强体出现强结合，裂纹也可以沿界面基体一侧扩展。典型的无界面多孔基体复合材料有 Nextel 610 或 Nextel 720/氧化铝－莫来石，存在的主要问题是抗压和层间性能较差，基体颗粒和增强体接触的地方有可能发生反应或烧结损伤增强体。

2）多孔高熔点氧化物　多孔高熔点氧化物具有自身难烧结，即使与氧化物基体和增强体发生反应，裂纹也可以在界面层内扩展。典型的涂层材料有 Al_2O_3 和 ZrO_2，存在的主要问题是高温下多孔氧化物的烧结趋势，颗粒直径越小，高温烧结趋势越大，采用与莫来石或石榴石复相的方法可以降低这种趋势。

3）间隙界面　PyC、Mo 和 W 界面层在氧化过程中能够生成气体产物逸出，从而在增强体－基体界面上形成空隙。由于增强体在长度方向上是粗糙不平的，间隙的存在不会使界面完全脱粘。典型的间隙界面复合材料有 Nextel 720 纤维增强钙铝硅酸盐玻璃陶瓷，存在的主要问题是裸露的增强体暴露在工作环境中容易造成损伤。

4）隔断弱界面　基体活性掺杂组元可以在界面处富集，如果富集的组元可以削弱增强体－基体的界面结合强度，即形成隔断弱界面，这是一种很有前景的界面脱粘方法。典型的阻断弱界面复合材料是钇铝石榴石单晶纤维增韧掺杂氧化锶或者氧化钙的氧化铝基体，存在的主要问题是只对单晶-多晶基体界面有效。

（2）连续氧化物界面层

1）无反应氧化物界面　无反应氧化物界面就是既不与氧化物纤维，也不与氧化物基体发生热化学反应的界面，实际上就是防止纤维和基体直接接触发生界面反应导致强结合的阻挡层。主要的涂层材料有氧化锡、氧化锆、氧化钛、钛酸锆、钛锡酸锆等，存在的主要问题是界面层容易分解和界面的脱粘强度过高。

2）层状氧化物界面层　既抗氧化又具有类似 C 和 BN 层状结构的氧化物是目前研究最多最具潜力的氧化物复合材料界面层。主要有云母、尖晶石和钙钛矿三类。云母类层状氧化物包括硅酸钾云母（$[KMg_{2.5}(Si_4O_{10})F_2]$）和氟石金云母（$KMg_3(AlSi_3O_{10})F_2$）等，存在的主要问题是与当前可用的纤维和基体是化学不相容的。尖晶石类层状氧化物与氧化铝是相容的，包括 β-氧化铝（$Me_1+Al_{11}O_{17}$）和磁铁铅矿（$Me_2+Al_{12}O_{19}$）。其中 β-氧化铝的主要问题是热处理过程中碱离子的损失，而磁铁铅矿的主要问题是层状结构形成温度高于工业用多晶氧化物纤维强度降低的温度，而且钙有从界面扩散到基体的倾向。钙钛矿类层状氧化物作为界面层的研究起步较晚，主要包括铌酸钙钾（$KCa_2Nb_3O_{10}$）和钛酸钕钡（$BaNd_2Ti_3O_{10}$）。

3）非层状弱结合氧化物界面层　高表面能或表面惰性氧化物与增强体或基体或两者之间都存在弱界面，这种高能界面称为非层状弱结合氧化物界面。典型的高能氧化物是稀土磷酸盐（$Me+PO_4$）和难熔金属盐（ABO_4），前者包括独居石和磷钇矿家族，后者包括钨酸盐（Me_2+WO_4）、钼酸盐（Me_2+MoO_4）、钽酸盐（Me_2+MoO_4）和铌酸盐（Me_2+MoO_4），存在的主要问题是如何获得化学计量比，非化学计量比的磷酸盐和难熔金属盐严重降低增强体的强度。独居石主要由镧系（La，Ce，Pr，Nd，Pm，Sm，Eu，Gd，Tb）稀土元素组成，而磷钇矿主要由钪、钇和少量的镧系（Dy，Ho，Er，Tm，Yb，Lu）稀土元素组成。

4　界面层制造方法

化学气相渗透（CVI）是目前制备界面层最合适且已商业化的方法。通过沉积温度、压力和时间等工艺参数的调整，可以在纳米尺度对界面层的厚度和微结构进行控制；通过改变先驱体可以实现不同界面层的共沉积或交替沉积，制备梯度和复合界面层。因此，CVI 是陶瓷基复合材料界面设计的工艺基础。

4.1　非氧化物复合材料界面层制造方法

1）PyC　PyC 界面层通常是用碳氢化合物如 CH_4 和 C_2H_2 在 1 000～1 800℃的高温进行裂解来沉积的。由于先驱体分子体积小，扩散能力强，PyC 无论在纤维束还是纤维预制体内沉积均具有良好的均匀性。但沉积温度和沉积气氛对 PyC 界面层的光滑度影响很大。沉积温度过高或沉积气氛不合理使 PyC 的沉积由逐层形核生长转变为气相形核生长。逐层形核生长使 PyC 界面层光滑，而气相形核生长使 PyC 界面层粗糙。粗糙的 PyC 界面层不仅不能实现界面弱结合，而且对纤维损伤严重，从而大幅度降低复合材料的性能。H_2 对 PyC 的形核有抑制作用，使界面层更光滑，而金属镍和氯化物对 PyC 的形核有促进作用，使界面层更粗糙。

2）BN　BN 界面层是用三氯化硼和氨气在 800～1 200℃和 3～5 kPa 反应室压力条件下进行反应得到的，一般用氮气作为载气。BN 的结晶能力和沉积速率随着温度的升高而提高。但是，随着温度的升高界面层也变得不均匀。由于先驱体分子体积大，当 BN 在纤维束内进行沉积时非均匀度比较小，而当在纤维预制体内进行沉积时非均匀度比较大。因此，非均匀性是 BN 界面层制备需要克服的关键问题，而降低沉积温度和沉积压力有利于提高 BN 界面层的均匀性。BN 界面层的化学性质不但取决于先驱体还取决于其他的因素。例如，在二氧化硅反应器中制造的 BN 涂层中含有氧杂质，而在碳炉中制造的涂层中含有碳杂质。目前 BN 界面层的化学组成和结晶性对复合材料的力学性能的影响还不是很清楚。

3）复合界面层　用交替 CVI 工艺制备多层复合界面层比用共沉积 CVI 工艺制备复合界面层更容易实现。多层复合界面层的常见组元有 PyC、BN、SiC 和 Si_3N_4。SiC 界面层通常是用三氯甲基硅烷和 H_2 为反应气体，用 Ar 气为稀释剂，在 800～1 400℃的化学气相渗透过程中热解得到的。沉积 Si_3N_4 界面层的先驱体一般有硅烷，二氯硅烷，三氯硅烷和四氯化硅，其中四氯化硅是最常用的先驱体，将其与氨气和氮气混合在 800～1 400℃的温度下进行渗透热解便可得到氮化硅界面层。交替沉积时，需要考虑不同界面层沉积气氛和基底对沉积产物结构和形貌的影响。

由于不同先驱体沉积条件有一定差异，实现共沉积比较困难。目前比较成功的共沉积界面层有 PyC/SiC 和 PyC/BN 两种。

4.2　氧化物复合材料界面层制造方法

（1）非连续氧化物界面层

1）无界面多孔基体　多孔基体的制造方法包括浆料法和浸渗法。浆料法使用包含氧化铝颗粒与有机硅烷组成的基体浆料，而浸渗法使用具有双峰分布的莫来石颗粒和更加细化的氧化铝颗粒与铝的羟基氧化物组成的基体溶液。硅烷分解所产生的氧化硅与氧化铝基体颗粒发生反应烧结，而铝的羟基氧化物分解所产生的氧化铝也可以使基体颗粒连接在一起，从而使基体具有足够的强度。

2）多孔高熔点氧化物界面　多孔高熔点氧化物界面层的制备包括溶胶-凝胶法和共沉积 CVI 方法。涂层中的孔隙一般是在复合材料基体加工之后产生的，这是为了防止在复合材料编制过程中堵塞孔隙。为了获得这些孔隙，在沉积的涂层中常常包括 C。在基体加工完毕之后，除去这些 C 就可以获得孔隙。

3）间隙界面　PyC 界面的制备通常采用 CVI 法，也可以采用溶胶-凝胶法。Mo 和 W 界面的制备一般采用 CVI 法，可以直接用 Mo 和 W 为前驱体，也可以用 Mo 和 W 的氯化物为前驱体。Mo 和 W 可以与氯气发生氧化反应而挥发，然后与氢气发生还原反应而沉积，氯化物则可以直接挥发与氢气发生还原反应而沉积。

（2）连续氧化物界面层

1）不混合溶胶－凝胶界面层技术　大多数连续氧化物界面层都具有多组分特点，溶胶－凝胶技术比 CVI 技术更适合制备这些复杂氧化物界面层。CVI 技术的优点是界面层连续、致密且均匀，但致命的缺点是界面层很难达到化学计量比。溶胶－凝胶技术的优点是允许精确控制界面层的化学计量比，缺点是界面层很难连续、致密且均匀。一种不混合溶胶－凝胶技术可以克服这一缺点。这一技术的核心是加入一种与溶胶不混合碳氢化合物，分布在纤维丝周围的碳氢化合物将溶胶分开，直到溶胶发生胶凝，$CaWO_4$ 界面层就是用这种方法制备的。溶胶的成膜性能和发气量是不混合溶胶-凝胶技术的关键因素。

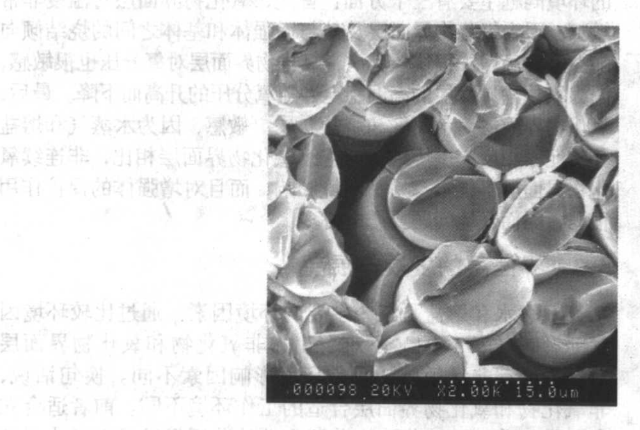
2）杂凝聚技术　杂凝聚技术利用增强体和溶胶中高介电常数的胶体颗粒之间产生的静电吸引力提高界面层的质量，$LaPO_4$ 界面层就是用这种技术制备的。为了在给定的 PH 值下产生静电引力，需要表面活性剂来改变纤维或者界面层颗粒上的电位。这种技术的优点是利用静电驱动力保证了界面层的致密性，避免了溶胶-凝胶分解时纤维和界面层之间的反应。这种技术的突出缺点是需要多次浸渍以获得足够的界面层厚度。为了保证电位关系，每次浸渍之前需要重新吸收表面活性剂，而且残余的表面活性剂和浸渍后残余的溶胶都必须洗净。因此，杂凝聚技术的工艺过程非常复杂且难以控制。

5　界面层与环境

5.1　非氧化物复合材料界面层与环境

（1）PyC 界面层

在 C/SiC 复合材料中，PyC 界面层的氧化在界面上留下间隙（图 5.4-14）。随着氧化时间的延长，一方面间隙沿纤维轴向扩展，另一方面纤维被氧化。显然间隙降低 C/SiC 的界面结合强度，因而降低断裂强度。在 SiC/SiC 复合材料中，由于 SiC 纤维和 SiC 基体氧化生成 SiO_2 时有较大的体积膨胀，PyC 界面层氧化后界面产生融合（图 5.4-15）。显然融合提高 SiC/SiC 的界面结合强度，因而降低断裂韧性。提高氧化温度和环境中的氧分压可以加速 SiO_2 的生成速度，使界面氧化后的间隙迅速封填，从而减少纤维和基体的融合面积，抑制 SiC/SiC 的氧化脆性。



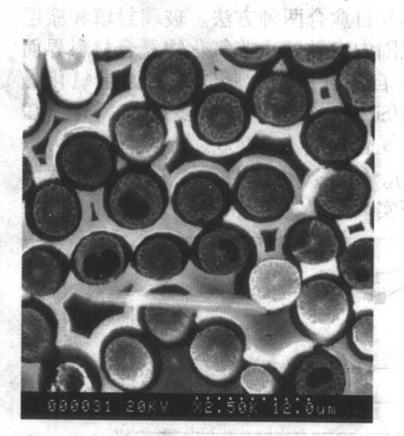
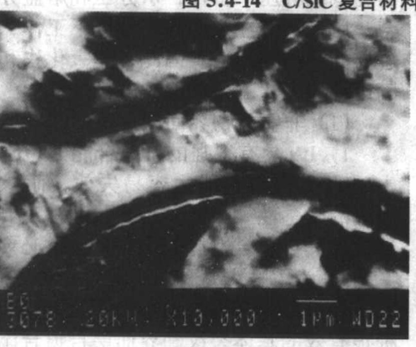


图 5.4-14　C/SiC 复合材料 PyC 界面层氧化留下的间隙



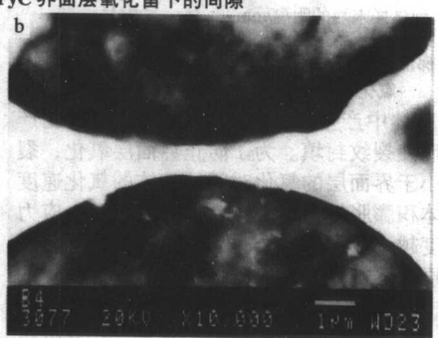


图 5.4-15　SiC/SiC 复合材料 PyC 界面层氧化后的界面融合

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

(2) BN界面层

由于BN的氧化物呈液态而不是气态，与SiC纤维或基体氧化生成的SiO_2反应生成一种硼硅酸盐玻璃，对界面氧化具有良好的愈合作用。因此，在干燥的空气或氧气中BN界面层的氧化速率要比PyC低很多。但在潮湿的氧化环境中，B_2O_3在形成硼硅酸盐玻璃之前就以氢氧化硼的形式挥发掉了。因此，BN界面层的抗氧化性能与PyC很类似。换句话说，在干氧环境中BN界面层比PyC性能更好，而在湿氧环境中BN界面层没有明显的优势。这也是BN界面层的应用远没有PyC广泛的原因。

(3) 界面层的抗氧化与防氧化

多层复合界面层和共沉积复合层界面层的抗氧化性均有一定程度的提高，如加入B可以提高PyC界面层的抗氧化性(图5.4-16)。但PyC与B之间的反应提高了界面剪切强度，增加了复合材料脆性断裂的倾向。因此，不发生脆性断裂的B加入量很小。多层复合涂层比共沉积复合涂层在具有更高抗氧化性的同时，还能更好地发挥脱粘作用。

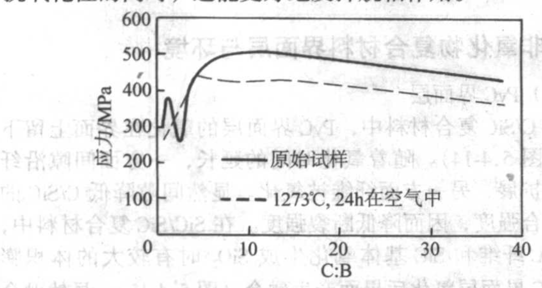


图5.4-16 B加入量对PyC界面层抗氧化性能的影响

界面层的抗氧化只有与防氧化结合才能进一步提高非氧化物复合材料的氧化性能，而防氧化有复合材料表面涂层和基体改性两种途径。由于涂层防氧化对温度、裂纹和缺陷非常敏感，防止界面氧化最有效的途径是基体改性。复合材料的基体改性有玻璃封填和自愈合两种方法。玻璃封填和涂层防氧化可以在全温度范围内有效防止非氧化物复合材料界面层的氧化（图5.4-17)。自愈合被认为是防止界面层氧化最有效的方法，具有BN/SiC自愈合基体和多层抗氧化（C/SiC)$_n$界面层的SiC/SiC复合材料在1 200℃燃气条件下可以工作1 000 h（图5.4-18)。但在应力条件下，自愈合基体的愈合效果有待进一步证实。

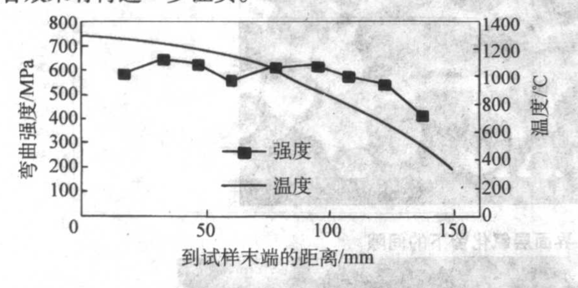


图5.4-17 温度梯度对Si-Zr涂层结合玻璃封填C/SiC抗氧化性能的影响

当BN/SiC复合基体中产生裂纹时，BN和SiC的氧化产物生成硼硅酸盐玻璃使裂纹封填。为了防止界面层氧化，裂纹的封填时间应该小于界面层的氧化时间。基体的氧化速度越快，氧化产物的体积膨胀越大，裂纹愈合时间越短；应力水平越低，裂纹宽度越小，裂纹愈合时间越短；界面层抗氧化性能越好，界面层越厚，界面层的氧化时间越长。SiO_2的氧扩散系数最小，因而SiC的氧化速度最慢。B_2O_3的氧扩散系数相对很高，因而BN的氧化速度很快。虽然BN可以提高基体裂纹封填速度，但B_2O_3的熔点很低，高温封填效果不好。在复合基体中掺杂SiO_2可以加速形成硼硅酸盐玻璃，从而提高基体裂纹封填效果。

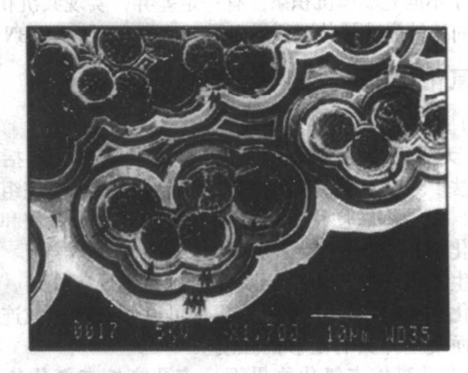


图5.4-18 SiC/SiC复合材料中的BN/SiC自愈合基体

如果基体裂纹不能及时愈合，具有自愈合能力的界面层是十分必要的。掺杂SiO_2的BN、及BN与PyC、SiC、Si_3N_4复合界面层可以提高抗氧化性能。具有自愈合基体和自愈合界面层复合材料的裂纹封填过程见图5.4-19。氧化性气体在基体裂纹的扩散过程中（图5.4-19a)，如果裂纹尖端的基体及时氧化，即使裂纹不能愈合，也可以防止界面层氧化（图5.4-19b)；如果裂纹尖端的基体不能及时氧化而界面层有足够自愈合能力，可以使裂纹及时愈合，防止界面层的进一步氧化（图5.4-19c)；如果裂纹尖端的基体不能及时氧化而界面层具没有足够自愈合能力，界面层的愈合也可以延缓纤维的氧化（图5.4-19d)。

5.2 氧化物复合材料界面层与环境

虽然人们对氧化物界面层的抗氧化性能期望值很高，但到目前为止并未获得试验验证。相反，提高非氧化物界面层抗氧化性的研究取得了显著进展并且获得考核验证。氧化物界面层的环境问题主要有三个方面：首先，氧化物界面层对温度非常敏感，因为氧化物界面层及其与增强体和基体之间的烧结倾向随温度升高增加很快。其次，氧化物界面层对氧分压也很敏感，因为氧化物界面层的高温稳定性随氧分压的升高而下降。最后，氧化物界面层对水蒸气和熔盐介质更敏感，因为水蒸气和熔盐介质促固相反应进烧结。与连续氧化物界面层相比，非连续氧化物界面层不仅本身易受环境影响，而且对增强体的保护作用很弱，因而环境问题要严重得多。

5.3 界面层的发展与展望

氧、水和熔盐是三个主要的环境因素。通过比较环境因素的影响（表5.4-1）不难看出，非氧化物和氧化物界面层对环境度都非常敏感，只是环境影响因素不同。换句话说，非氧化物和氧化物界面层合适的工作环境不同。前者适合在高温低氧分压下工作，水分压和熔盐分压促进界面氧化弱结合；后者适合在低温高氧分压下工作，水分压和熔盐分压促进界面烧结强结合。因此，非氧化物和氧化物界面层都不能满足环境变化的要求。

(1) 非氧化物界面层

1) BN具有很强的自愈合能力，但在含有水蒸气的环境中，BN的自愈合能力容易失效，而掺杂可以降低BN对水环境的敏感性。因此，系统研究掺杂与BN化学性质和结晶性质及其自愈合性能的影响是非常必要的。

2) 为了防止界面层氧化，应该发展基体裂纹快速自愈合方法和自愈合基体与自愈合界面层相结合的方法。BN是一种很有效的基体裂纹和界面层自愈合添加剂。但在循环应力下，BN的自愈合能力需要进一步验证。

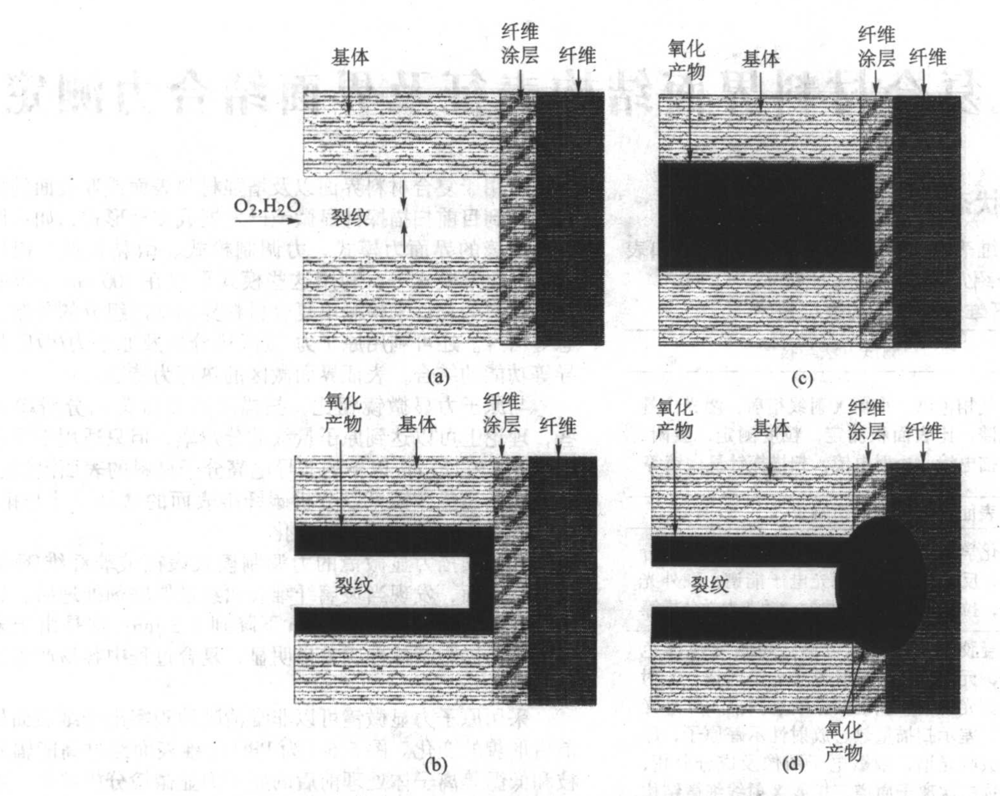


图 5.4-19　具有自愈合基体和自愈合界面层复合材料的裂纹封填过程

表 5.4-1　环境因素对氧化物和非氧化物界面层的影响

界面层	环境因素			
	温度	氧分压	水分压	熔盐分压
非氧化物	不敏感	低氧分压	促进氧化	促进氧化
氧化物	敏感	高氧分压	促进烧结	促进烧结

3）CVI 是制备非氧化物复合材料纤维涂层最常用的方法，但工艺复杂成本高，而且先驱体和预制体结构对界面层的致密度和均匀性影响很大。因此，需要发展一种低成本界面层制造工艺，而液相先驱体转化法是一种可行的途径。

（2）氧化物界面层

1）非连续氧化界面层　多孔界面层和多孔基体的微结构稳定性，服役过程中增强体与基体的接触对间隙界面脱粘作用的影响，如何获得高界面能的隔断弱界面及其影响因素是非连续氧化物界面需要研究的主要问题。为了抑制致密化的趋势，需要制备多相界面层和基体，但这将导致增强体、界面层和基体间的化学相容性下降。为了抑制间隙界面的脆化，需要研究环境参数对氧化基体和增强体高温稳定性的影响。为了抑制隔断弱界面的高温扩散，需要研究基体组元富集和高能界面的形成机制。

2）连续氧化界面层　连续氧化物界面层存在的问题有两方面：一是界面层与纤维和基体的脱粘强度过高，界面化学稳定性差；二是界面层容易高温分解，金属阳离子容易高温扩散。通过添加稀土氧化物可以抑制界面层的高温分解和金属阳离子扩散，而脱粘强度高和界面化学稳定性差的问题只能通过改善纤维的性能加以解决。

编写：成来飞（西北工业大学）

第5章　复合材料界面结构表征及界面结合力测定

1　增强纤维表面状态的表征

表面处理前后，纤维表面状态的表征方法较多，如表5.5-1所示。下面主要介绍几种常用的表征技术。

表5.5-1　纤维表面状态的表征技术

纤维表面	测试方法与技术
表面状态（微结构、粗糙度、孔隙率、比表面积、微裂纹、结晶结构等）	气相色谱，小角X射线衍射，激光拉曼光谱，比表面积测定，粒度测定，吸附，扫描电镜，透射电镜，扫描探针显微镜等
浸润性	表面张力与接触角测定
活性基团、表面吸附等	化学滴定，介质吸附，流动量热，热分析，反向色谱，表面光电子能谱，红外光谱，拉曼光谱，核磁共振，动态力学分析等
界面化学反应、反应活性及活性点分布、化学官能团结构	凝胶色谱，液相色谱，超临界流体色谱，元素分析，X射线光电子能谱，X射线荧光光谱，核磁共振断层扫描，红外光谱，差示扫描量热，放射性示踪原子，原子吸收光谱，俄歇电子图像及成分分析，扫描二次离子质谱，扩展X射线细微结构谱等

1.1　扫描探针显微镜技术

扫描探针显微镜是利用探针和样品表面之间微小距离产生的特殊的物理相互作用，在非常精细的尺寸范围内观察复合材料界面及增强纤维表面特征的方法。目前该方法已经成功地应用于复合材料界面以及增强材料表面或亚表面的特性分析。到目前扫描探针显微镜已发展成多种形式，如：原子力显微镜的界面力模式、力调制模式、微黏弹性、相位模式、电化学模式等。利用这些模式可以在100 nm分辨率内根据材料的物性来检测出复合材料界面微区组分的分布、形态等信息。还可利用原子力/微区热分析及原子力/微区热传导等功能的结合，表征界面微区的热行为特征。

与原子力显微镜相比，扫描隧道显微镜的分辨率要高些，理论上可以达到原子量级的分辨率，但只适用于导电材料或厚度在20 nm以下的非导电高分子材料的表面测试。利用扫描隧道显微镜可以分析碳纤维表面的微晶尺寸与排列，以及纤维表面处理前后的变化。

利用扫描力显微镜的力调制模式表征玻璃纤维/环氧复合材料界面，发现当玻璃纤维表面经过偶联剂处理后，界面层厚度由未经处理的2.2 μm下降到1.3 μm。这是由于未处理纤维与树脂基体性质差异明显，复合过程中容易产生过渡层所致。

采用原子力显微镜可以非常清晰地观察出纤维表面处理前后形貌的变化。图5.5-1为PBO纤维表面经过高能辐照接枝和低温等离子体处理前后的原子力显微镜分析结果，可以清楚看出PBO纤维表面的微纤结构。未经处理的纤维表面微纤之间是较平缓的过渡结构；经过处理后，纤维表面微纤之间被刻蚀，这种条带结构变细、且沟槽变深，这实质上是真实的微纤尺寸（在40 nm左右）；比较两种处理方法，可以断定：等离子体处理以表面清洗和刻蚀作用为主；而在辐照处理中，不仅有刻蚀作用，而且还有接枝反应物覆盖在纤维表面。

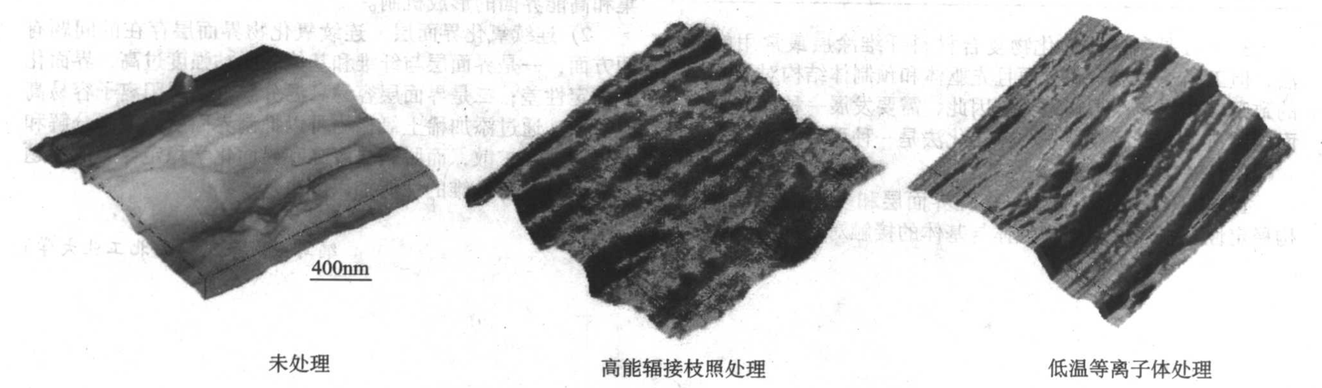


图5.5-1　PBO纤维表面的原子力显微镜图片

1.2　浸润性测量

增强材料与基体树脂要形成良好的界面粘接，首要条件是要求基体树脂对增强纤维表面具有良好的浸润性。增强纤维的浸润性可采用动态浸润性测定仪进行表征，即从浸润角与表面能热力学参数以及浸润速率与浸润过程活化能动力学参数表征其浸润性。

浸润角可根据Young方程，由动态毛细法测定。

$$\cos\theta = \frac{\Delta\gamma}{\gamma_l} \tag{5.5-1}$$

其中，θ为浸润角；$\Delta\gamma$为纤维表面自由能的变化；γ_l为液体表面张力。

而纤维表面自由能的变化（$\Delta\gamma$）的测定原理是浸润过程表面自由能的减少量，被浸润液体克服黏滞、重力和惯性而做功所平衡，然后分别对黏滞重力功进行数学处理得到：

$$\Delta\gamma = \frac{64H^2\rho_f\eta}{\rho_l^2 d_f W_f}\frac{1}{K^2}\frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3}\frac{1}{V_t}\frac{m^2}{t} \tag{5.5-2}$$

$$\varepsilon = \frac{V_l}{V_t} \tag{5.5-3}$$

式中，V_l为任一时间纤维束内液体的体积；V_t为体系的总体积；ρ_f为纤维密度；d_f为纤维直径；W_f为纤维束未吸湿液体时的重量；ε为纤维束在管中的孔隙率；H为纤维束的高度；η为液体的黏度；ρ_l为浸润液的密度；m为任一时间毛细浸润液的重量；t为对应m时的毛细时间；K为水力常数；t和m由实验测得。

通过式（5.5-1）、式（5.5-2）、式（5.5-3）联立即可求出

浸润角。

测定纤维表面自由能时，采用已知表面能的两种液体，在同一温度下对增强纤维进行测试，求解式（5.5-4）Kaelble 公式的二元方程组，即可求出纤维表面自由能。

$$(1+\cos\theta)\gamma_1 = 2[(\gamma_s^d\gamma_l^d)^{1/2}+(\gamma_s^p\gamma_l^p)^{1/2}] \quad (5.5\text{-}4)$$

$$r_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (5.5\text{-}5)$$

式中，γ_s 为纤维表面能；γ_s^p、γ_s^d 分别为纤维表面能的极性和色散分量；γ_l 为液体表面张力；γ_l^p、γ_l^d 分别为液体表面张力的极性和色散分量。

表 5.5-2　阳极氧化处理对碳纤维浸润性能的影响

条件	浸润角 / (°)	浸润速率 /g·(s·g)$^{-1}$	γ_s^p /mN·m^{-1}	γ_s^d /mN·m^{-1}	γ_s /mN·m^{-1}
未处理	88.97	0.007 14	2.20	30.89	33.09
处理后	71.12	0.025 84	7.53	35.90	43.43

表 5.5-2 为碳纤维表面经阳极氧化处理后，纤维表面的浸润性测试结果。处理参数为：电解质浓度为 5%（质量分数），处理时间为 2 min，电流密度为 150 mA/g。由表 5.5-2 可见，未经处理的碳纤维表面能低，表面极性小，浸润角大，浸润速率小。经氧化处理的纤维表面能显著提高，特别是其中的极性部分提高 242%，浸润角也减小了 17.85°，浸润速率则提高了 262%。由此可以证明未处理的碳纤维与树脂浸润性差，完全浸润困难，纤维与树脂黏结性差，因此其复合材料界面强度低。对于经过氧化处理的碳纤维，其在处理过程中受到氧化刻蚀作用，一方面纤维表面受到适度刻蚀，使纤维表面产生微小沟槽，纤维表面积增大，另一方面纤维表面受到氧化作用，引入极性官能团，从而使纤维表面能的极性部分显著增加，因此纤维与树脂浸润性提高，黏结性改善，复合材料界面强度提高。

1.3　X 射线光电子能谱

X 射线光电子能谱是分析增强纤维表面元素组成、表面官能团的有效方法。其基本原理是采用 X 射线照射样品，使样品中原子或分子的电子受激而发射出来，测量这些电子的能量分布，从而获得所需要的元素和结构方面的信息；通过测定内层电子能级谱的化学位移，还可以确定材料中原子结合状态和电子的分布状态。通常 X 光电子能谱的取样深度在 10 nm 以内，也可通过调节入射角度来测定外层表面和亚表面结构中原子结合状态的过渡情况，对于分析增强纤维表面处理过程中表面官能团演化规律、确定改性机理非常重要。

表 5.5-3 为碳纤维经过阳极氧化处理后，由 X 射线光电子能谱分析得到的纤维表面官能团种类及含量的变化，分析用碳纤维试样均采用丙酮抽提 24 h，以清洗表面非化学键连接的吸附物质。对碳纤维表面碳元素的 C_{1s} 峰的分析结果表明：在几种电解质体系中，碳纤维经过处理后，其表面含氧基团总量有一定增加，综合分析羟基、羰基与羧基含量的变化，可以发现经过各种电解质处理后，碳纤维表面的羧基含量增加的最明显，而其他含氧基团含量多数情况在降低。这可能是因为在阳极氧化过程中，一方面碳纤维表面已有的活性碳原子被氧化生成羟基、羰基、羧基，另一方面碳纤维表面石墨晶体被刻蚀，使晶体边缘活性碳原子数量增多，新产生的活性碳原子也易被氧化生成羟基、羰基、羧基，同时纤维表面已有的羟基、羰基可进一步氧化成羧基，因此纤维表面羧基含量明显增加。由此可知，经适当的阳极氧化处理后，一方面碳纤维表面的极性官能团数量的增加可使其表面自由能增加，纤维与树脂的浸润性提高。另一方面，纤维表面的极性官能在制备复合材料时可以与树脂体系形成较强的化学键作用。从而提高了纤维与树脂之间的黏合性能。

1.4　动态力学谱图分析

扭辫分析是在扭摆动态力学测量方法基础上发展起来的一种动态力学分析方法。它所采用的试样是复合试样，将纤维均匀地编织成三股、四股或六股的辫子，作为被检测高聚物的支承体，被测物浸渍附着在辫子上成为复合试样。那么，支承体和被测聚合物之间存在着界面，由于受到界面束缚的影响，聚合物的特性会发生不同的变化。一般情况下，这种影响表现为树脂在内耗的温度谱图上玻璃化转变峰的高温一侧出现一个肩膀峰，也称为界面峰。若界面粘接较强，则试样承受连续周期负荷时界面的能量耗散大，这个峰越明显。有时扭辫测试时界面峰被树脂的特征峰覆盖，但可观察到界面效应使树脂的玻璃化转变峰向高温一侧位移，即 T_g 升高，并且通常纤维表面活性越大，T_g 上升越多。

表 5.5-3　碳纤维表面官能团含量变化的 X 光电子能谱分析结果

处理液	C—OH 含量/%	C—OH 变化率/%	—C═O 含量/%	—C═O 变化率/%	O═C—OH 含量/%	O═C—OH 变化率/%	C—H 含量/%	C—H 变化率/%
未处理	19.01	—	6.61	—	0.83	—	73.55	—
NaClO	13.28	-30.14	7.15	8.17	6.90	731.33	68.69	-6.61
NaOH	17.26	-9.21	5.54	-16.19	10.06	1 112.05	71.12	-3.30
HNO_3	18.76	-1.32	6.61	0.00	4.65	460.24	69.98	-4.85
NH_4NO_3	17.78	-6.47	4.14	-37.37	8.90	972.29	69.18	-5.94

实际测试时，扭辫分析的动态力学谱图反映的是材料的动态模量和力学损耗与温度的关系。在力学损耗曲线上，出现的最高峰为玻璃化转变峰，找出峰顶所对应的温度即为试样的玻璃化温度 T_g。

图 5.5-2 是辐照前后碳纤维辫子与环氧树脂复合试样的扭辫分析谱图。其中 1 为未辐照，2、3、4、5 分别为经 10 kGy、100 kGy、300 kGy 和 400 kGy 的剂量在空气中辐照，辐照剂量率均为 1.8 kGy/h。

由图 5.5-2 中比较可见，碳纤维表面经过辐照处理后，使环氧系的 T_g 均有所上升。并且随着辐照计量的增加，树脂的 T_g 向高温区移动得也越大，最高的将 T_g 提高了

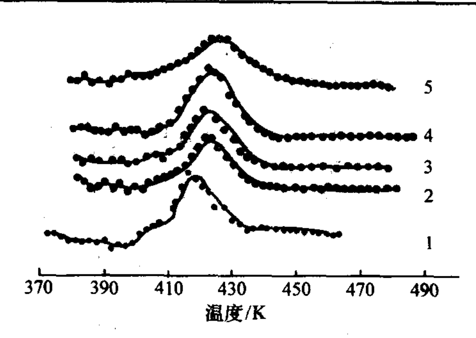


图 5.5-2　碳纤维/环氧树脂动态力学谱图

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

7.5℃，它所对应的复合材料层间剪切强度也是最高的。T_g的升高，说明碳纤维与树脂形成了结合更好的界面，从而在一定程度上束缚了环氧体系主链段的运动，增大了玻璃化转变时的内耗。

另外，一般当碳纤维经过处理后，表面活性增大时，不仅使树脂玻璃化转变温度提高，而且还使峰高降低。

2　界面黏合强度的表征

界面强度的表征一直是复合材料领域里十分重要的问题。表征复合材料界面强度的方法可分为三类：复合材料宏观实验、微复合材料实验和复合材料原位（微观）实验等方法。

2.1　宏观实验方法

该方法是以复合材料宏观性能来评价纤维与基体界面的应力状态，包括如图 5.5-3 所示的 a 为层间剪切（短梁剪切）、b 为横向（或偏轴）拉伸、c 为导槽剪切、d 为 Iosipescu 剪切。这些方法所测试的性能对界面结合强度都比较敏感。

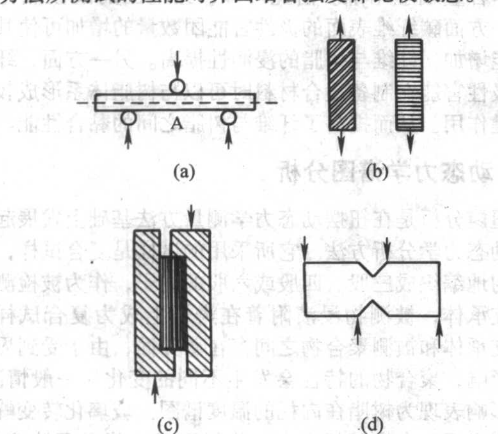


图 5.5-3　宏观实验方法

1）短梁剪切　短梁剪切也称作层间剪切或三点弯曲，是最常用的宏观实验方法，其优点在于样品制备及测试过程都比较简单易行，因此已成为目前工程上测定在平行于纤维方向受到切应力作用时的极限强度及评价界面黏合质量的重要手段。

通常表面经过改性处理的高模量碳纤维（模量 $E >$ 400 GPa）复合材料，短梁剪切强度 35 ~ 50 MPa，高强碳纤维（$E \approx 250$ GPa）复合材料为 80 ~ 120 MPa；而纤维未经表面处理的复合材料分别只有 15 ~ 20 MPa 和 45 ~ 60 MPa。在界面黏合强度较低时，如碳纤维表面未经处理的复合材料，负荷不能有效传递而呈现剪切破坏；在界面黏合强度较高时，如碳纤维表面经过处理的复合材料，基体可将应力传递给纤维直至在 A 点发生拉伸断裂。可见在一定程度上正是由于界面的强度决定了复合材料的破坏形式，所以根据样品的层间剪切强度、破坏形式及断口的电镜分析即可有效地评价界面剪切性能的优劣。

2）横向（或 45°）拉伸　横向拉伸强度虽然受到许多因素的影响，但对界面黏合强度特别敏感，通常小于基体树脂的拉伸强度。碳纤维表面经处理后，其复合材料横向拉伸强度对于高模量碳纤维从 15 MPa 提高到 30 MPa；对于高强碳纤维从 20 MPa 提高至 60 MPa。尽管横向拉伸实验很难得到较稳定的数据，但仍是目前表征复合材料界面拉伸性能惟一有效的方法。

实际工程中也可采用与纤维排列放向呈 ± 45°进行拉伸剪切试验，所测得的数据要稳定些。

3）导槽剪切　是航空航天工业中应用得较为广泛的方法之一，当两块导槽作相对平移时，样品受到切应力的作用而破坏。导槽剪切测试时样品中出现很大的复合应力，它将引起试样以一种尚不清楚的方式过早地破坏。不过，它仍然是一种简单、经济的测试方法。

4）Iosipescu 剪切测试　由于在加载点处无明显的应力集中，所以目前该方法也被较多地采用以表征界面剪切性能。

除此而外，还有圆筒扭转试验和诺尔环（NOL 环）测试。圆筒扭转试验可以根据测得的面内剪切性能来判断纤维与基体间界面的黏合性能。但该方法需要特殊制备样品，因此不如短梁剪切法常用；诺尔环的拉伸及剪切测试方法不仅可以评价缠绕复合材料制品的界面黏合性能，而且还可以评价复合材料拉伸强度，所以目前此方法也越来越多地被采用。

以上每种试验都是界面、基体甚至纤维的共同破坏的复合材料宏观实验。得到的强度都依赖于纤维、基体的体积含量、分布及其性质，复合材料中孔隙及缺陷的含量与分布。一般孔隙率每增加 1%，短梁剪切强度便下降 7%；横向拉伸强度对孔隙及缺陷则更加敏感。所以宏观实验只能用于对复合材料界面黏合性能的定性比较，无法得出独立的界面强度定量值，因此这些方法也被称为测定界面强度的“间接法”。

2.2　微复合材料实验方法

微复合材料实验是对单根纤维包埋在基体中所构成的材料进行测试的方法。包括图 5.5-4 所示的 a 为临界纤维长度、b 为单纤维拔出和 c 为微脱粘试验等方法。

1）临界纤维长度方法　该方法是依靠剪滞法（shear-lag method）发展起来的微观力学试验方法。如图 5.5-4a 所示，相对脆性碳纤维单丝包埋在塑性基体中，沿纤维方向对基体施加拉伸载荷。当应变逐步增加时，由基体通过界面传递给纤维的切应力由纤维的两端起由零线性增加，在纤维的中间部位达到最大。当纤维应力超过其局部断裂应力时，纤维将一般在中间部位成两段。当载荷继续增加时，纤维断头可能随之增加，直到断裂长度到界面传递的切应力不再使纤维继续断裂而达临界纤维长度 L_c（或称剪切传递长度）为止，实际上单纤维的断裂长度在 $L_c/2 \sim L_c$ 之间，由 L_c 可计算出界面剪切强度。纤维的临界断裂长度可由光学测量确定，但只适用于透明的基体。对非透明的基体可采用声发射技术测定 L_c。

该方法可用于纤维增强断裂应变较高的树脂、金属基体的界面剪切强度的测定。由于纤维沿其长度方向的强度分布较宽，该断裂长度将随之具有这样的分布，因此测得的 L_c 是非常分散的。尽管如此，经过修正 L_c 的结果仍是十分有用的。碳纤维表面经过处理后，L_c 为 0.1 ~ 0.14 mm，而未经处理的 L_c 为 1.2 mm，算得的界面剪切强度分别为 47 MPa 和 6 MPa。

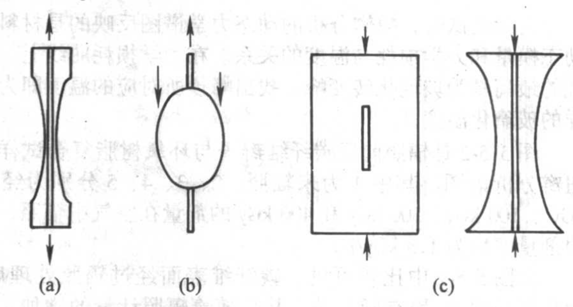


图 5.5-4　微复合材料实验方法

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

2）单纤维拔出方法　单纤维拔出方法常用于表征界面的结合强度。该方法是 20 世纪 60 年代初提出的，至今一直在改进和完善之中。如图 5.5-4b 所示，单纤维包埋在基体中，固化后将单纤维从基体中拔出，记录拔出时所需的拉力，即可得到界面剪切强度。为了使单纤维从基体中拔出而不至于发生纤维断裂，必须使纤维埋入基体的长度变小，如碳纤维的最大埋置长度在 0.05 ~ 0.3 mm 之间，这给样品的制作带来困难。可行的样品制备方法有：将单纤维夹持在框架中，然后使其周围的一薄树脂层漂浮在水银上固化，这个技术是非常费时间的；或在纤维表面滴上树脂微珠，然后固化，可得到较小的埋置长度。此方法可用以表征研究玻璃纤维、碳纤维、芳纶、超高分子量聚乙烯纤维、PBO 等纤维/树脂复合材料的界面强度。表面未经处理的高模、高强碳纤维界面剪切强度分别为 5 MPa 和 17 MPa；而经过处理的分别为 31 MPa 和 57 MPa。该方法的实验模型一般假定界面上的切应力为均匀分布，因此只能计算出界面处的平均剪切强度。

3）微脱粘方法　微脱粘方法一般是指在单纤维的某一局部发生与基体的分离，如图 5.5-4c 所示的矩形样品及曲颈样品实验即属微脱粘方法。

矩形透明树脂块中心轴上包埋一根短纤维，当样品沿平行于纤维方向受压时，由于纤维和基体的弹性特性不同，纤维两端将产生切应力，分析纤维刚刚脱粘时的外加应力，即可得到界面剪切强度。

曲颈样品实验用来测定垂直于纤维方向的界面拉伸强度。当样品受压时，由于纤维和基体的泊松比不同，使得颈部纤维/基体界面产生拉伸应力而发生微脱粘。由纤维和基体的弹性模量、泊松比及压缩应力可算得界面拉伸强度。但这两种方法只能对具有一定压缩应变的纤维（如玻璃纤维）才能适用。对于碳纤维复合材料，在纤维与基体产生微脱粘之前，便发生了纤维破坏。

近年来，拉曼光谱方法也较多地被用来测定微复合材料的界面结合性能。激光拉曼光谱是表征复合材料界面结合强度的新技术，其原理是首先测定自由纤维的拉曼谱图，得到该纤维特征拉曼峰，再测定纤维在受不同拉伸应变情况下的拉曼峰的移动规律。然后按图 5.5-5 所示的那样，对包埋在树脂中的单纤维进行拔出，同时测定沿纤维长度方向不同部

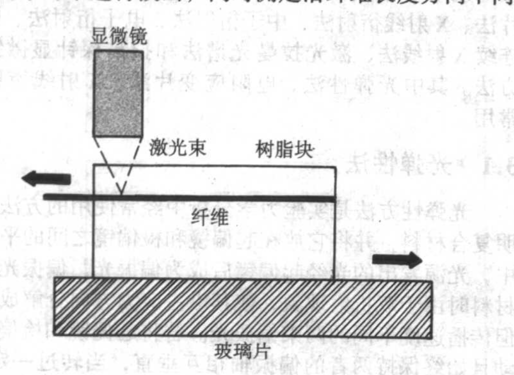


图 5.5-5　单纤维拔出样品的激光拉曼光谱测量示意图

位在不同的拉伸应变作用时的拉曼峰，进而得出此时纤维上不同部位的应变情况，再根据下式的微观力学分析模型：

$$\tau = \frac{F_d}{2\pi rL} = E_f \frac{r\mathrm{d}\varepsilon}{2\mathrm{d}L} \tag{5.5-6}$$

计算出在不同外加拉力下包埋在树脂中的纤维各个部位所受界面切应力的作用。其中 r 为纤维的半径；F_d 为拔脱载荷；L 为纤维的包埋位置；E_f 为纤维的拉伸弹性模量；ε 为某位置处纤维的应变。图 5.5-6 为 Twaron 纤维/环氧树脂微复合材料在单丝拔出过程中界面切应力沿纤维长度方向上的分布。

可以看出在不同的外加应变条件下界面切应力的变化及重新分布过程：当外加拉伸载荷较小时，最大界面切应力在包埋试样的表面处，在距包埋表面 300 μm 处时，界面基本不受切应力作用；随着外加载荷的增加，包埋表面区域的界面开始脱粘，而界面最大切应力的位置向包埋内部移动，直至界面全部脱粘。

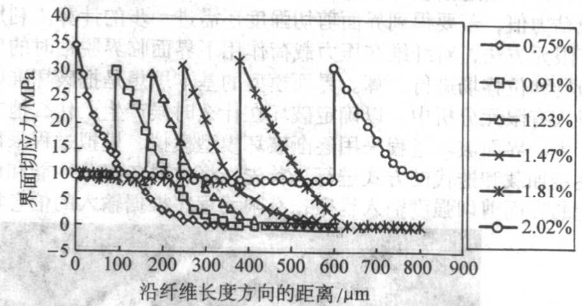


图 5.5-6　Twaron 纤维/环氧树脂微复合材料在单丝拔出过程中界面切应力沿纤维长度方向上的分布

该方法的优点在于它不仅可以测试单纤维拔出试样，而且还能对临界断裂长度试样及单纤维微复合材料顶出试样进行直接测试，从而计算出界面结合强度的定量信息。同时还可以给出界面切应力沿纤维长度方向的分布，甚至还能给出在微复合材料受力过程中界面切应力的分布和演化情况。这一点对于界面微观力学研究、分析界面破坏过程十分有益。但是，该方法也存在着不足：首先是它只能测定结晶度较高的纤维，如碳纤维、芳纶、碳化硅纤维、硼纤维、超高分子量聚乙烯纤维等，而对于大量应用的玻璃纤维复合材料则不能直接测试。对于玻璃纤维复合材料，可在测试前将玻璃纤维表面涂以含有碳纳米管的浆料，将碳纳米管作为“传感器”能够实现拉曼光谱测试。第二，由于纤维之间的强烈干扰作用使得这种方法目前还只适合于单纤维复合材料样品体系，对于多纤维甚至层合板复合材料则无法表征。第三，由于拉曼光谱强度非常弱，因此该方法目前还只能对透明基体树脂微复合材料进行测试。

与复合材料宏观实验相比，微复合材料实验方法已能直接定量或半定量测出界面强度，并且有些实验值已被用于复合材料宏观设计和估算损伤残余刚度及寿命的研究等方面。但是由于样品制备及实验技术的复杂性和微观力学模型的简化等方面的因素，使得各种方法测得的界面强度值相差较大。

4）复合材料原位实验方法　它是直接对实际复合材料进行界面黏合性能测试的一种微观力学实验方法。其基本原理是在光学显微镜下借助于精密定位机构，由金刚石探针对复合材料试件中选定的单根纤维施加轴向压力（见图 5.5-7），得到受压纤维端部与周围基体发生界面微脱粘或单纤维被顶出时的轴向压力。根据微观力学模型，通过有限元方法分析计算出界面的剪切强度。实际上它属于宏观复合材料的微脱粘方法。

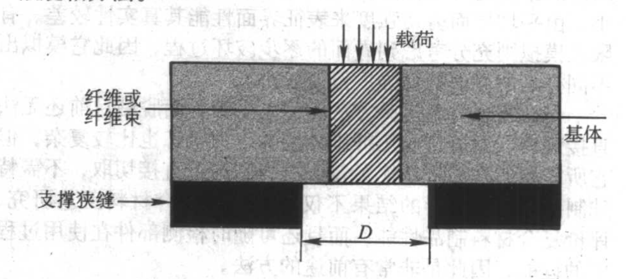


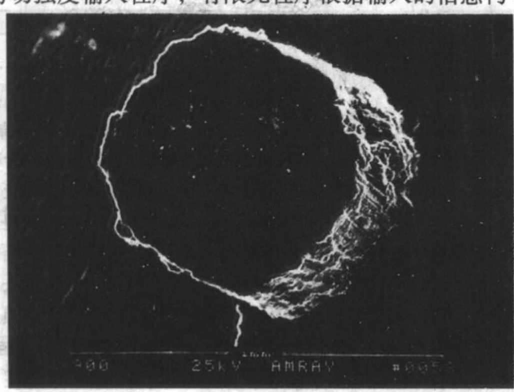
图 5.5-7　界面原位顶出测试示意图

单纤维压脱（压出）方法可以用于测定碳纤维、玻璃纤维、部分芳纶、碳化硅纤维及硼纤维增强树脂、金属、玻璃

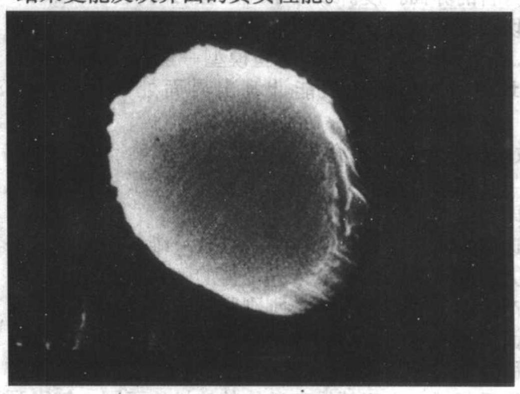
蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

及陶瓷基复合材料；通过测定受压纤维的载荷-位移关系还可以表征复合材料的界面滑动摩擦应力，但多半适用于金属基、陶瓷基及碳基复合材料。

图5.5-8为碳/碳复合材料经过单纤维顶出和一束纤维顶出测试后的样品图像。复合材料的单纤维或纤维束顶出实验过程是界面逐渐破坏的过程，而且由顶出实验直接得到的是脱粘力值，若要得到界面剪切强度还需进一步的计算。利用有限元方法，对纤维在压力载荷作用下界面临界脱粘时的应力场和位移场进行计算。界面模型的基本思想是把破坏准则引入有限元分析中，以确定破坏在什么时候产生，什么地方产生。界面破坏过程采用逐渐破坏模型模拟，模拟过程采用逐步加载和迭代的方式进行。首先，将材料各组分性能和假定的界面剪切强度输入程序，有限元程序根据输入的信息构筑材料的整体性能，再根据选定的载荷/时间（或载荷/位移）试验曲线加载，在初始载荷为 P_0 时，进行应力分析，根据选定准则来检查界面区中是否有破坏单元出现，如果没有，则增加一个载荷 ΔP，重新进行应力分析；如果有，则将这些单元的刚度特性进行退化，然后在相同的载荷下重新进行应力分析。重复上述过程，直到裂纹扩展到整个界面结构。然后需要将模拟出来的破坏过程与顶出曲线描述的破坏过程相对照，若两者不符，则需要调整输入的界面剪切强度，直到模拟出来的破坏过程与顶出曲线描述的破坏过程相一致，则最后输入的界面剪切强度即为最终的模拟结果。由上述模拟过程可以看出：所建立的有限元模拟是基于载荷/时间曲线并考虑到界面破坏过程的一种模拟方法，因此模拟结果更能反映界面的真实性能。



单纤维



整束纤维

图 5.5-8 碳/碳复合材料单丝和束界面原位测试后样品的 SEM 图像

表5.5-4给出了不同厚度情况下的单纤维顶出实验分析结果。可以看出，对于不同厚度样品，经有限元计算出的界面剪切强度比平均界面剪切强度的一致性要好，这说明有限元的计算结果是可信的。

表 5.5-4 单纤维界面剪切强度模拟结果

厚度/μm	166	138	98	80
顶出力/mN	53.90	49.00	37.93	38.57
按界面受力均匀假设得到的界面剪切强度/MPa	14.77	16.15	17.67	21.92
有限元分析得到的界面剪切强度/MPa	30.50	31.45	26.00	27.00

由平均界面剪切强度来表征材料的界面性能是基于这样一个假设，即界面在顶出载荷达到最大的瞬间整个界面同时脱粘，而实际上界面顶出破坏时裂纹是逐步扩展的，平均界面剪切强度是将使界面发生局部破坏的载荷在整个界面上平均得到的，因而样品厚度越大，发生破坏的部分在整个界面所占的比例越小，这就导致了样品越厚，平均剪切强度越小。由平均界面剪切强度来表征界面性能其真实性较差。有限元模拟则充分考虑到界面的逐步破坏过程，因此它模拟出不同样品的界面剪切强度偏差较小。

与微复合材料实验方法相比，尽管界面脱粘目前还无法直接观察、对分析受压纤维外围的应力状态也比较复杂，但它所需要的样品可从实际复合材料制件上直接切取，不需特殊制备。因此测得的结果不仅可以指导复合材料工艺研究、评价复合材料制品性能，而且还可随时检测部件在使用过程中的性能，因此是非常有前途的方法。

3 界面残余应力的表征

前面已经介绍，界面残余应力会对复合材料的综合性能带来很大的影响。因此如何定量表征复合材料中界面处的残余应力，对于有目的地设计界面、优化复合材料的整体性能是非常重要的。对于纤维增强复合材料，由于纤维的形状相对简单，容易进行模型分析。但是，复合材料中由于初始应力、局部应力等特殊作用，使得基体中的应力、增强相中的应力以及它们相互接触和相互作用部位的应力分布非常复杂，目前尚无法直接根据组分材料参数及工艺参数准确计算出界面的残余应力，所以必须采用实验测量的方法来表征。

残余应力的实验分析方法主要包括光弹性法、电阻应变片法、X射线衍射法、中子衍射法、电子衍射法、同步辐射连续X射线法、激光拉曼光谱法和扫描探针显微镜观察等方法。其中光弹性法、电阻应变片法、X射线衍射法较为常用。

3.1 光弹性法

光弹性方法是实验力学分析中经常使用的方法。采用透明复合材料，并将它放在起偏镜和检偏镜之间的平面偏振场中，光源发出的光经起偏镜后成为偏振光，偏振光通过待测材料时由于双折射现象，使其沿主应力方向分解成相互垂直但传播速度不同的两束偏振光。若将起偏镜和检偏镜同时转动且始终保持两者的偏振轴相互垂直，当转过一定角度时，在屏幕上会得到一系等倾线及等色线。等倾线给出了受力模型各点主应力的方向；利用等色线可以确定各主应力差，由此表征界面上的残余应力。

光弹性法是一种比较精确的方法，但是在计算应力过程中需要有边界条件或者其他辅助条件来确定主应力中的一个应力，这样才能完全确定各点的应力状态。另外，对分析材料有一定要求，即必须透光，这就限制了其应用范围。

3.2 电阻应变片法

电阻应变片法是一种简单直观的分析应力的方法，这种

方法的依据是金属电阻丝承受拉伸或压缩变形的同时，电阻也将发生变化。在一定应变范围内，电阻丝的电阻改变与应变成正比。测试时，将一根高灵敏的电阻应变丝嵌入树脂与增强材料的界面层内，树脂固化收缩产生的残余应力作用于这根电阻应变丝上，使之发生变形而进一步导致丝的电阻发生变化。经桥式电路，将电阻变化转换为电桥两端的不平衡电压信号，测量这个微小电压就可以推求界面层中残余应力，实验中得到环氧树脂-玻璃界面层的残余应力的数量级为 10 MPa。

电阻应变片法一般只适用于材料部件表面区的应变测量，嵌入复合材料内部应变片一方面容易损坏，另一方面由于应变片的加入使复合材料测量区域应力分布受到影响而使测量结果失真。

3.3 X射线衍射方法

近年来，人们采用 X 射线衍射和中子衍射技术成功地分析了金属基复合材料中的内应力及界面上的残余应力，对于碳纤维增强聚合物基复合材料也可以使用这种方法进行界面残余应力的表征。下面以碳纤维增强环氧树脂复合材料为例，介绍 X 射线衍射方法的测试原理与实验结果。

碳纤维是一种类石墨结构，晶体基本沿着纤维轴向排列，结晶度在 80% 以上。碳纤维复合材料界面处的残余应力使纤维晶体的晶面间距发生变化，这种变化可以通过 X 射线衍射峰的峰位变化而表现出来。根据布拉格衍射方程：

$$2d\sin\theta = \lambda \tag{5.5-7}$$

通过测得的衍射角 2θ 可以计算出晶面间距 d，然后根据弹性力学原理由应变计算出应力的大小。

假定碳纤维轴向为 $[111]_z$ 方向，当在平行于晶体定向排列方向上测量 $\{111\}$ 衍射时，由该衍射峰位移得到的应变即是碳纤维 Z 方向的应变（ε_z）：

$$\varepsilon_{111z} = \varepsilon_z = \frac{d_{111}^z - d_{111}^0}{d_{111}^0} \tag{5.5-8}$$

式中，d_{111}^z 为平行于碳纤维方向测得的 $\{111\}$ 衍射面间距；d_{111}^0 为无应力碳纤维晶体 $\{111\}$ 面的面间距（可由自由纤维测定）。

$\{220\}$ 晶面可分为两组，一组是与碳纤维 Z 方向垂直的 6 个晶面，记为 $\{220\}_r$，另外一组是与晶体长轴方向成 $\phi = \pm \arccos(\sqrt{2/3})$ 的 6 个晶面。如果在垂直于晶体定向排列的方向测量 $\{220\}$ 衍射，由此而得到的应变即是 ε_r，且有：

$$\varepsilon_{220r} = \varepsilon_r = \frac{d_{220}^r - d_{220}^0}{d_{220}^0} \tag{5.5-9}$$

根据等式（5.5-8）和式（5.5-9）便可计算出碳纤维轴向和径向各应变分量。由于碳纤维单丝的直径很小，而且具有较大的长径比，所以可将碳纤维受到的残余应力作为轴对称处理。因此，

$$\sigma_z = E[(1-\nu)\varepsilon_z + 2\nu\varepsilon_r]/(1-\nu-2\nu^2) \tag{5.5-10}$$

$$\sigma_r = E(\varepsilon_r + \nu\varepsilon_z)/(1-\nu-2\nu^2) \tag{5.5-11}$$

式中，E 为碳纤维的弹性模量；ν 为碳纤维的泊松比；将式（5.5-8）、式（5.5.9）代入式（5.5-10）、式（5.5-11），即可得到碳纤维/基体界面在轴向和径向的残余应力 σ_z 和 σ_r。

采用模压成形工艺制备碳纤维/环氧单向复合材料，将尺寸为 25 mm×6.5 mm×2 mm 的试样放在 X 射线衍射仪的电子管筒内，转靶范围 38°～50°和 15°～35°。衍射条件：Cu 靶 K_α 衍射，用 Ni 滤波片滤波，操作电压 50 kV，电流 25 mA。用阶梯扫描方式测各衍射峰的峰形，步长为 0.02°。使用铜靶 K 系数标识 X 射线谱中 K_α 辐射，进行残余应力分析。K_α 辐射实际上是由波长差约 0.000 4 nm 的两条谱线组成，分别称为 $K_{\alpha1}$ 和 $K_{\alpha2}$，这两个峰可对应点的强度比为 $K_{\alpha1}:K_{\alpha2} = 2:1$。由于存在内应力的试样的衍射一般都比较漫散，不易测准其峰位，因此首先进行 K_α 双线分离。由布拉格方程可知 $K_{\alpha1}$ 和 $K_{\alpha2}$，衍射角度差为：

$$\Delta 2\theta = 2\tan\theta\Delta\lambda/\lambda \tag{5.5-12}$$

根据两峰的强度比，选择不同的拟合函数，使得误差（均方差）达到最小；再利用近似函数法进行线形分析，从而得到衍射峰峰位。

为验证 X 射线衍射方法表征碳纤维复合材料界面残余应力的可行性，在制备复合材料时，将膨胀单体与环氧树脂共聚以消除界面部分残余应力，测量了引入膨胀单体前后碳纤维复合材料界面的残余应力。表 5.5-5 为环氧树脂基体中含有不同含量的膨胀单体的碳纤维复合材料的衍射峰峰位，随着引入膨胀单体的含量变化，峰位也发生变化。由式（5.5-8）、式（5.5-11）可分别计算出碳纤维复合材料界面处沿碳纤维轴向和径向的残余应力（如图 5.5-9 所示）。由于前面所述膨胀单体的膨胀效应在本质上解决了环氧树脂在固化过程中的体积收缩问题，因此它的引入使碳纤维复合材料界面处的残余应力减小。但当膨胀单体含量过高时（>15%），其膨胀效应就会在碳纤维复合材料界面处产生膨胀应力。由图 5.5-9 可以看出：碳纤维复合材料界面处的轴向和径向残余应力分别由负值逐渐变为正值，和理论分析一致。说明 X 射线技术是分析界面残余应力的一种方便、有效的无损检测方法，对于指导界面改性，实现界面应力的控制，优化材料的整体性能很有帮助。但是，X 射线衍射和中子衍射一样，一般只能给出材料体系中表观的平均应力，难以精确测量残余应力的分布情况。

表 5.5-5 碳纤维/环氧复合材料 X 射线衍射峰峰位

膨胀单体的含量（质量分数）/%	0	5	10	15	20	25
轴向衍射峰位 2θ/(°)	42.802 1	42.788 7	42.731 3	42.613 2	42.432 6	42.658 8
径向衍射峰位 2θ/(°)	21.800 4	20.907 1	20.907 1	20.600 1	20.003 7	19.982 1

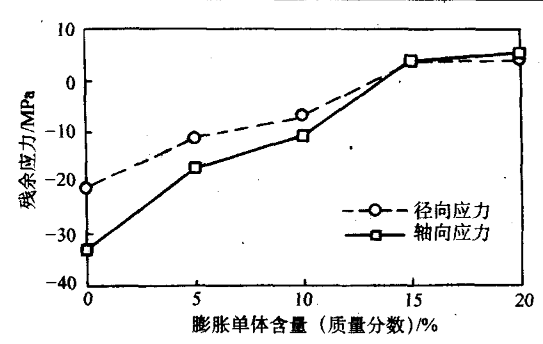


图 5.5-9 界面残余应力与填加膨胀单体含量之间的关系

3.4 其他方法

同步辐射连续 X 射线是最近提出的方法，具有很高的空间分辨率，可以测定界面附近的残余应变梯度，但成本较高。扫描隧道显微镜及原子力显微镜观察法是通过测量具有方向性共价键的长度变化来测量应变的方法。但一般只能测定自由表面样品的界面应力，常因受到样品截取对界面残余应力重新分布的影响而失真。激光拉曼光谱法是通过测量界面层相邻纤维的振动频率，根据纤维应变来确定界面层的残余应力，但只适用于单纤维复合材料的测定。目前应用最广的仍是传统的 X 射线衍射法。

编写：黄玉东（哈尔滨工业大学）

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

参 考 文 献

1 沃丁柱主编. 复合材料大全. 北京: 化学工业出版社, 2000

2 陈华辉等. 现代复合材料. 北京: 中国物资出版社, 1997

3 张国定. 金属基复合材料界面问题. 材料研究学报, 1997, 11 (6): 649~657

4 M.Y.Zheng, K.Wu, M.Liang, S.Kamado, Y.Kojima.Effect of thermal exposure on interface and mechanical properties of Al18B4O33w/AZ91 magnesium matrix composite. Mater.Sci.Eng.A, 2004, A372: 66~74

5 刘秋云. SiCw/Al 复合材料热残余应力的研究. 哈尔滨工业大学博士论文, 1998. 2~9

6 胡明. SiCw/Al 复合材料热残余应力和变形行为. 哈尔滨工业大学博士论文, 2002. 4~5

7 姜传海. SiCw/Al 复合材料热残余应力及强化机制. 哈尔滨工业大学博士论文, 2000. 7~20

8 胡福增, 陈国荣, 杜永娟. 材料表面界面. 上海: 华东理工大学出版社, 2001

9 吴人洁. 复合材料. 天津: 天津大学出版社, 2000

10 肖长发. 纤维复合材料. 北京: 中国石化出版社, 1995

11 杨川. Al2O3 短纤维增强 Al 基复合材料的界面结构及强度预测. 哈尔滨工业大学博士论文, 1999. 64~68

12 陶晓东, 施忠良, 顾明元. SiCp 和短碳纤维混杂增强 ZA27 复合材料界面微观结构研究, 复合材料学报, 1997, 14 (3): 20~24

13 刘澄, 张国定, NAKA Masaaki. 原子力显微镜纳米压痕法研究 Gr/Al 复合材料热循环后的微观力学性能. 稀有金属材料与工程, 2001, 30: 261~263

14 朱瑛, 姚英学, 周亮. 纳米压痕技术及其试验研究. 工具技术, 2004, 38 (8): 13~16

15 吉元, 钟涛兴, 高晓霞, 石宁. 金属基复合材料界面导热性能的扫描热探针测试. 材料工程, 2000, 12: 29~41

16 吉元, 钟涛兴, 高晓霞, 毋立芳. 高导热电封装复合材料界面热传导的扫描热显微镜分析. 电子显微学报, 2001, 20 (3): 238~243

17 W.D.Fei, X.D.Jiang, C.Li and C.K.Yao.Effect of interfacial reaction on the Young's modulus of aluminum borate whisker reinforced aluminum composite.J.Mater.Sci.Lett., 1996, 15: 1966~1968

18 A.J.Reeves, W.M.Stobbs and T.W.Clyne.The effect of interfacial reaction on the mechanical behavior of Ti reinforced with SiC and TiB2 particles, in Metal Matrix Composites-Processing, Microstructure and properties, 12th Riso Int.Symp.1991

19 J.Hu, W.Y.Chu, W.D.Fei and L.C.Zhao.Effect of interfacial reaction on corrosion behavior of alumina borate whisker reinforced 6061Al composite.Mater.Sci.Eng.A, 2004, 374: 153~157

20 Y.Z.Zhan and G.D.Zhang.The effect of interfacial modifying on the mechanical and wear properties of SiCp/Cu composite.Materials Lett., 2003, 57: 4583~4591

21 D.Y.Ding, D.Z.Wang, W.L.Zhang et al.Interfacial reaction and mechanical properties of 6061Al matrix composite reinforced with alumina-coated Al18B4O33 whiskers.Mater.Letter, 2000, 45: 6~11

22 W.D.Fei and Y.B.Li.Effect of NiO coating of whisker on tensile strength of aluminum borate whisker-reinforced aluminum composite.Mater.Sci.Eng.A, 2004: 379: 27~32

23 L.Geng and C.K.Yao.SiC-Al Interface Bonding Mechanism in a Squeeze Casting SiCw/Al Composite.J.Mater.Sci.Lett., 1995, 14: 606

24 Z.Y.Ma, S.C.Tjong and L.Geng.In-Situ Ti-TiB Metal-Matrix Composite Prepared by a Reactive Pressing Process.Scripta Mater., 2000, 42: 367

25 L.Geng and C.K.Yao.SiC-Al Interface Structure in Squeeze Cast SiCw/Al Composite. Scripta Metall.Mater., 1995, 33 (6): 949

26 Y.Cui, L.Geng and C.K.Yao.Interfacial bonding mechanisms and mechanical properties of squeeze-cast 6061Al matrix composite reinforced with self-propagating high-temperature synthesized SiC particulates.J.Mater.Sci.Lett., 1997, 16: 788

27 耿林, 李义春, 姚忠凯. SiCp/Al 复合材料微观结构与界面. 高技术通讯, 1994, 4 (4): 17

28 崔岩, 耿林, 姚忠凯. 轻微界面反应对 SiCp/6061Al 复合材料弹性模量的影响. 复合材料学报, 1998, 15 (1): 74

29 于建彤, 李春志. 碳化硅纤维增强铝基复合材料的界面组织研究. 材料工程, 1995, 4: 22~24

30 Hu J, Fei W D etal.J.Mater.Sci.Letters, 1994, 13: 797

31 储双杰, 吴人洁. Cf/Al-4.5Cu 复合材料界面微结构的研究. 材料工程, 1998, 6: 17~20

32 Tyrone L.Vigo and Barbara J.Kinzig.Composite Applications, The Role of Matrix, Fiber and Interface, VCH Publisher, Inc., New York, 1992

33 R.Naslain, J.Lamon and D.Doumeingts.High Temperature Ceramic Matrix Composuites, 6the European Conference on Composite Materials, 20 ~ 24 Sep.1993, Bordeaux, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 1993

34 C.R.Thomas.Essentials of Carbon-Carbon Composites, *Redwood Books*, *Wiltshire*, 1993

35 C.G.Levi, J.Y.Yang, B.J.Dalgleish, et al.Processing and performance of an all-oxide ceramic composite.Journal of the American Ceramic Society, 1998, 81 (8): 2077~2086

36 M.A.Mattoni, J.Y.Yang, C.G.Levi, et al.Effects of matrix porosity on the mechanical properties of a porous-matrix, all-oxide ceramic composite.Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84 (11): 2594~2602

37 K.Matsumura, T.Naganuma, Y.Kagawa.All oxide ceramic multilayer coating for high-temperature thermal energy window.*Advanced Engineering Materials*, 2003, 5 (4): 226~228

38 J.J.Haslam, K.E.Berroth, F.F.Lange.Processing and properties of an all-oxide composite with a porous matrix.*Journal of the European Ceramic Society*, 2000, 20 (5): 607~618

39 X.P.Brown.Metalorganic chemical vapor deposition of $LaAl_{11}O_{18}$ by a liquid precursor route.Ceramic Engineering and Science Proceedings, 1995, 16 (4): 385~387

40 Y.P.V.Chayka.Liquid MOCVD precursors and their application to fiber interface coatings.Ceramic Engineering and Science Pro-

ceedings, 1997, 18 (3) A: 287~294

41 M.K.Cinibulk. Magnetoplumbite compounds as a fiber coating in oxide/oxide composites. Ceramic Engineering and Science Proceedings, 1994, 15 (5): 721~728

42 M.K.Cinibulk. Deposition of oxide coatings on fiber cloths by electrostatic attraction. Journal of the American Ceramic Society, 1997, 80 (2): 453~460

43 R.W.Goettler, S.Sambasivan, V.P.Dravid. Isotropic complex oxides as fiber coatings for oxide-oxide CFCC. Ceramic Engineering and Science Proceedings, 1997, 18 (3A): 279~286

44 K.A.Keller, T.Mah, T.A.Parthasarathy, et al. Fugitive interfacial carbon coatings for oxide/oxide composites. Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83 (2): 329~336

45 R.Tressler. Recent developments in fibers and interphases for high temperature ceramic matrix composites. Composites-Part A: Applied Science and Manufacturing, 1999, 30 (4): 429~437

46 S.Sambasivan, J.A.Morris and W.T.Petuskey. Rb β-alumina as an interface coating in oxide CMCs. Ceramic Engineering and Science Proceedings, 1996, 17 (4): 250~257

47 K.K.Chawla, M.K.Ferber, Z.R.Xu, and R.Venkatesh. Interface engineering in alumina/glass composites. Materials Science & Engineering A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing, 1993, A162 (1~2): 35~44

48 P.E.D.Morgan and D.B.Marshall. Mater. Functional interfaces for oxide/oxide composites. Materials Science & Engineering A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing, 1993, 162A (1~2), 15~25

49 D.B.Marshall, P.E.D.Morgan, R.M.Housley, et al. High-temperature stability of the Al_2O_3-$LaPO_4$ system. Journal of the American Ceramic Society, 1998, 81 (4): 951~956

50 M.K.Cinibulk and R.S.Hay. Textured magnetoplumbite fiber-matrix interphase derived from sol-gel fiber coatings. Journal of the American Ceramic Society, 1996, 79 (5): 1233~1246

51 D.Zhu and W.M.Kriven. Shear induced transformation in enstatite. Ceramic Engineering and Science Proceedings, 1996, 17 (3): 383~390

52 D.Zhu.H.Chung, M.H.Jilavi, rt al. Microstructure and interfacial properties of laser ablation coated, fiber-reinforced ceramic composite. Ceramic Engineering and Science Proceedings, 1997, 18 (3 A): 105~112

53 M.H.Lewis, V.S.R.Murthy. Microstructural characterisation of interfaces in fibre-reinforced ceramics. Composites Science and Technology, 1991, 42 (1~3): 221~249

54 H.C.Cao, E Bischoff, M.Sbaizero, et al. Effect of interfaces on the properties of fiber-reinforced ceramics. Journal of the American Ceramic Society, 1990, 73 (6): 1691~1699

55 G.Evans, D.B.Marshall, F.Zok, et al. Recent advances in oxide-oxide composite technology. Adv Composite Mater, 1999, 8 (1): 17~23

56 T.Radsick, B.Saruhan, H.Schneider. Damage tolerant oxide/oxide fiber laminate composites. *J European Ceramic Society*, 2000, 20: 545~550

57 U.Steinhauser, W.Braue, J.Gring J, et al. A new concept for thermal protection of all-mullite composite composition in combustion chambers. J European Ceramic Society, 2000, 20: 651~658

58 K.K.Chawla, C.Coffin, and Z.R.Xu. Interface engineering in oxide fibre/oxide matrix. International Materials Reviews, 2000, 45 (5): 165~189

59 Ceramic Fibers and Coatings: Advanced Materials for the Twenty-First Century. Edited by Committee on Advanced Fibers for High-Temperature Ceramic Composites. Publication NMAB-494, National Academy Press, Washing, D.C.1998. 54~74

60 Cheng LF, Xu YD, Zhang LT, et al., 2002 , Thermal diffusivity and oxidation of 2D and 3D C/SiC composites from 600 degrees C to 1400 degrees C, SCI ENG COMPOS MATER 10 (2): 141~145

61 Cheng LF, Xu YD, Zhang LT, et al..2002, Effect of coating defect on oxidation behavior of three dimensional C/SiC composites from room temperture to 1500 degrees C.J. MATER.SCI.37 (24): 5339~5344

62 Cheng LF, Xu YD, Zhang LT, Yin XW.2002, Oxidation behavior from room temperature to 1500 degress C of 3D-SiC composites with different coating. JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, 2002, 85 (4): 989~991

63 Cheng Laifei, Zhang Litong , 1990, Borosilicate Glass Coating for the antioxyenation of a Carbon-Carbon composite, The 92nd annual Meeting of the Am. Ceram. Soc.

64 Cheng LF, Xu YD, Zhang LT, Gao R.2001, Effect of glass sealing on the oxidation behavior of three dimensional C/SiC composites in air. CARBON, 39 (8): 1127~1133

65 Cheng LF, Xu YD, Zhang LT, Yin XW.2001, Effect of carbon interlayer on oxidation behavior of C/SiC composites with a coating from room temperature to 1500 degrees C. MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A-STRUCTURAL MATERIALS PROPERTIES MICROSTRUCTURE AND PROCESSING, 300 (1~2): 219~225

66 Laifei Cheng, Yongdong Xu, Litong Zhang. 2001, Oxidation Behavior of C/SiC Composites with a Si-Zr Coating from Room Temperature to 1 500℃ High Temperature Ceramic Matrix Composites, 268~273 (国际会议论文)

67 Cheng LF, Xu YD, Zhang LT, Gao R.2000, Oxidation behavior of C-SiC composites with a Si-W coating from room temperature to 1 500 degrees C. CARBON, 38 (15): 2133~2138

68 Cheng L, Xu Y, Zhang L.1999, Structure and materials of a multi-layer coating for the oxidation protection of C /C composites up to 1700 degrees C. HIGH TEMPERATURE CERAMIC MATRIX COMPOSITES III, 164 (1): 275~278, 3rd International Conference on High Tempurature Ceramic Matrix Composites (HT-CMC3), OSAKA, JAPAN (国际会议特约报告)

69 Cheng LF, Xu YD, Zhang LT, Yin XW.1999, Oxidation behavior of carbon-carbon composites with a three-layer coating from room temperature to 1700 degrees C. CARBON, 37 (6): 977~981

70 成来飞, 张立同, 徐永东. 一种碳-碳复合梯度防氧化涂层的界面物理相容性研究. 西北工业大学学报, 1996 (14) 增刊: 1~4

71 Zhang LT, Cheng L F.2002, Progress of continuous fiber reinforced silicon carbon composites 10 th International Ceramics Congress & 3rd Forum On New Materials Florence, Italy, uly14-18, (国际会议特邀报告)

72 张立同, 成来飞. 连续纤维增韧碳化硅陶瓷基复合材料, 2002, 10月 天津《第12届全国复合材料学术会议》特邀报告

73 Luan X G, Cheng L F, Yin X W.2002, *Corrosion of a SiC-C/PyC/SiC* Composite by Sodium Sulfate Vapor at High Temper-

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

atures. CIENCE AND ENGINEERING OF COMPOSITE MATERIALS, 10 (2): 157 ~ 162

74 Zeng QF, Xu YD, Zhang LT, Cheng LF, Lu J, 2002, Characterization of microstructure and mechanical properties of -situ toughened Si3N4. JOURNAL OF INORGANIC MATERIALS, 17 (1): 105 ~ 110

75 李世波，成来飞，王东，张立同．层状材料 T_3SiC_2 的组织结构及力学性能．复合材料学报，2002，19 (6): 20 ~ 24

76 曾庆丰，徐永东，张立同，成来飞，吕杰．自增韧氮化硅陶瓷显微结构与力学性能表征．无机材料学报，2002，1 (17): 1

77 陈照峰，成来飞、徐永东、张立同．化学气相渗透制备氮化硅基复合材料，航空学报，2002，(1): 43 ~ 47

78 Xu YD, Cheng LF, Zhang LT, Yan DT, You C.2001, Optimization of sample number for Weibull function of brittle materials strength. CERAMICS INTERNATIONAL, 27 (2): 239 ~ 241

79 Xu YD, Cheng LF, Zhang LT, Yin HF, Yin XW.2001, High toughness, 3D textile, SiC/SiC composites by chemical vapor Infiltration. MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A-STRUCTURAL MATERIALS PROPERTIES MICROSTRUCTURE AND PROCESSING, 318 (1 ~ 2): 183 ~ 188

80 Xu YD, Cheng LF, Zhang LT.2000, Composition, microstructure, and thermal stability of silicon carbide chemical vapor deposited at low temperatures. JOURNAL OF MATERIALS PROCESSING TECHNOLOGY, 101 (1 ~ 3): 47 ~ 51

81 尹洪峰，徐永东，成来飞，张立同．界面相对 C/SiC 复合材料性能的影响．硅酸盐学报，2000，28 (1): 1 ~ 5

82 Xu Y, Cheng L, Zhang L, Yan D.1999, Mechanical properties and microstructural characteristics of carbon fiber reinforced silicon carbide matrix composites by chemical vapor infiltration. HIGH TEMPERATURE CERAMIC MATRIX COMPOSITES IH, 164 (1): 73 ~ 76

83 Xu YD, Zhang LT, Cheng LF, Yan DT.1998, Microstructure and mechanical properties of three-demensional carbon/silicon carbide composites fabricated by chemical vapor Infiltration carbon, 36 (7 ~ 8): 1051 ~ 1056

84 Drza L T, Rich M J, Lioyd P E. Adhesion of fibers to epoxy matrices, I. The role of fiber surface treatment. Journal of Adhesion, 1982, (16): 1

85 Huang Y D, Zhang Z Q, Tong Z, Wei Y Z, Liu L X. Interfacial monitoring during the processing of carbon-fiber/PMR-15 polyimide composites. Journal of Materials Processing Technology, 1993 (37): 559

86 Donnet J B, Guilpain G. Surface characterization of carbon fibers. Composites, 1991 (22): 59

87 Chiao C C, Moore R I. Measurement of shear properties of fiber composites. Journal of Composites, 1976, 8 (3): 161

88 Liu L, Huang Y D, Zhang Z Q. Ultrasonic modification of aramid fiber-epoxy interface. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 81 (11): 2764

89 Y. D. Huang, L. Liu, J. H. Qiu, Z. Q. Zhang. Influence of ultrasonic treatment on the characteristics of epoxy resin and the interfacial property of its carbon fiber composites. Composites Science and Technology, 2002, 62, 2153

90 H. Y. Ma, Y. D. Huang, Z. Q. Zhang. Effect of Co60 gamma ray irradiation for carbon fibre on interfacial properties in epoxy resin composites. Materials Science and Technology, (2002), 18 (12): 1585

91 Mandell F J, Dond D H, McGarry F J. Modified microdebonding test for direct in situ fiber/matrix bond strength determination in fiber composites. compostes. ASTM STP, 1986 (893): 87

92 Marshall D B, Oliver W C. Measurement of interfacial mechanical properties in fiber-reinforced ceramic composit. J Am Cream Soc, 1987 (70): 542

93 Kim J K, Mai Y W. High strength, high fracture toughness fiber composites with interface control. Composites Science and Technology, 1991 (41): 333

94 Y.D.Huang, L.Liu, Y.F.Sun, J. H. Qiu, N. Nakayama and T. Kumazawa. Continuous monitoring of resin content in prepreg unidirectional tapes by beta-ray method. Advanced Composites Letters, 2002, 11 (1): 27

95 吴人洁等．高聚物的表面与界面．北京：科学出版社，1998

96 Huang Y D, Cao H L, Zhang Z Q. Effect of anodic oxidation treatment for three dimensional carbon fibre braided fabric on properties of its composite. Material Science and Technology, 2001 (17): 1459

97 Y.D.Huang, J.H.Qiu, L.X.Liu, Z.Q.Zhang. The uniform treatment of carbon fiber surface in three-directional orthogonal fabric by oxygen-plasma. Journal of Materials science, 2003, 38, 759

98 黄玉东，刘宇艳，张志廉，魏月贞．碳化硅（Niaclon）/铝复合材料的界面性能．复合材料学报，1995，12 (2): 5

99 黄玉东，廖晓华，魏月贞．用微脱胶技术表征芳纶材料界面强度．材料研究学报，1995，9 (4): 368

100 黄玉东，刘玉文，费维栋．碳纤维复合材料界面残余应力的X射线衍射分析．高技术通讯，2000，10 (2): 72

101 黄玉东，孔宪仁．界面层对纤维与基体间载荷传递能力的影响．复合材料学报，1996，13 (3): 21

102 黄玉东，朱惠光，孙文训，张志廉，王俊山，许正辉．细编穿刺 C/C 复合材料不同层次界面特性研究．复合材料学报，2000，17 (3): 56

103 Cao H L, Huang Y D, Zhang Z Q. Uniform modification of carbon fibers surface in 3-D fabrics using intermittent electrochemical treatment, Composites Science and Technology. 2005, 65, (11 ~ 12): 1655 ~ 1662

104 Zhang C H, Huang Y D, Zhao Y D. Surface analysis of gamma-ray irradiation modified PBO fiber, Materials Chemistry and Physics。2005, 92 (1): 245 ~ 250

105 Fu H J, Huang Y D, Liu L. Influence of fibre surface oxidation treatment on mechanical interfacial properties of carbon fibre/polyarylacetylene composites, Materials Science and Technology。2004, 20 (12): 1655 ~ 1660

106 Li J Q, Ma H Y, Huang Y D. Amethod for characterizes the interface between carbon fiber and epoxy resin: three-parameters exponential pattern, Materials Chemistry and Physics. 2005, 89 (2 ~ 3): 367 ~ 372

第6篇

工业聚合物基复合材料与玻璃钢

主　编　刘其贤　刘在阳　高红梅

编　写　刘其贤　陈　辉　薛忠民　刘在阳
高红梅　张荣棋　李卫中　杜志花
杨德旭　蔡金刚

审　稿　中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会

现阶段最通用、应用量和市场额最大的复合材料是树脂基复合材料，特别是俗称为“玻璃钢”的热固性工业树脂基复合材料（fiber reinforced plastics）。玻璃钢具有优越的性能/价格比，容易模塑成复杂的制品形状，具有较高的环境抗力，特别是它的高性能与低密度性质使它在很多应用领域比金属具有更大的优势。

正确地设计、制备、选用玻璃钢取决于对这种复合材料特性的认识。首先，树脂与增强纤维之间应有一个基本的匹配，例如 S－玻璃纤维具有5.3%左右的断裂伸长率，树脂的断裂伸长率至少也得有这个数值才能使复合材料达到最大的性能，同时树脂和纤维之间必须建立牢固的粘接。树脂系统对环境、水和其他侵蚀介质的抵抗能力以及承受恒定应力循环的能力是树脂系统必不可少的性能。对于给定的树脂－纤维体系，纤维的体积分数越高，其复合材料力学性能越高。然而纤维体积分数受到制造技术的限制。通常在造船工业中广泛使用的手糊工艺的复合材料的纤维体积分数大约在30%～40%，在宇航工业中使用的比较复杂而精密工艺的复合材料的纤维体积分数可达到 70%。纤维在复合材料中的取向确定了复合材料承载的方向性，这种各向异性性能可能会成为复合材料的重要优点，但处理不好也会成为缺点。

另一个特别值得注意的方面是，在金属材料领域，材料的性能基本上是由材料供应者确定的。将材料制成最终结构的人员几乎没做任何能够改变这些材料固有性能的事情。而复合材料却是在它们制成材料的同时也制成了复合材料结构。这样，正确合理地选用制造工艺在确定复合材料结构性能方面就具有极其重要地位。因为复合材料的这些特点，决定了复合材料难以制定国家统一的材料标准。只能制定一些复合材料制品的统一标准。因为复合材料的各向异性，以及和工艺密切相关，使得复合材料的性能测试方法相当繁杂。复合材料性能测试方法及表征研究成为树脂基复合材料中的一个重要方面。

第 1 章　芯　　材

工程理论指出，板的弯曲刚度是和其厚度的立方成正比，因此，增加板的厚度，则是提高板的弯曲刚度的有效途径。长期以来，这种设计理念广泛使用于工程结构设计中。在复合材料层板中，选用适当的低密度芯材做夹芯，增加层板的厚度。同样，可以达到增加层合板的刚度的目的。可以做到用层合板重量的微小增加，获得层合板的刚度的显著增长。而弯曲强度，也因为增加了蒙皮间的距离得到改进。

图 6.1-1 中，给出一个在弯曲载荷作用下的夹芯层合板。在这里，夹芯层合板可以看作一个 I 型梁。其中，用层合板制造的蒙皮起着 I 形梁翼缘的作用，而夹芯则起着承受剪切的梁腹板作用。从这个加载模型中可以看到，上蒙皮是处于压缩状态，下蒙皮是处于拉伸状态，而芯材则处于剪切状态。由此可知芯材的最重要的性能之一，就是它的剪切强度和剪切刚度。此外，在使用轻质、薄层合板蒙皮时，夹芯还必须能够承受压缩载荷，避免薄蒙皮皱折和破坏。使结构有一个稳定的表面，不使夹层结构产生过早的破坏。

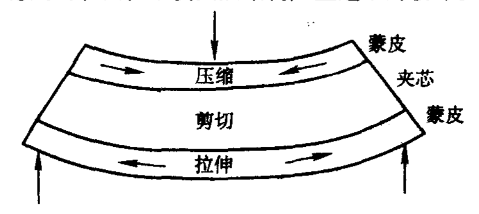


图 6.1-1　弯曲载荷作用下的夹芯层和板

夹层结构广泛应用于各种结构中，从海底到外部空间都可以使用夹层结构，而且，还有各种成形方法可供选用。因此，设计人员必须谨慎地，依据夹层结构的使用要求和选用的成形方法，合理地选择芯材，使其满足相应的性能要求。表 6.1-1 列出要求夹层结构具备的性能和相应芯材必须具备的特性。从表中可以看到，对夹层结构的每一项性能要求，芯材都必须有一项，或几项相应的性能要求与之相对应。因此要保证夹层结构具有相应的性能，必须保证正确地选择相应的芯材。

1　芯材的类型

1.1　泡沫芯材

泡沫芯材是一类最通用的芯材。它们可用于各种合成聚合物制造。如聚氯乙烯（polyvinyl chloride-PVC），聚苯乙烯（polystyrene-PS），聚氨酯（polyurethane-PU），聚甲基丙烯酰胺（polymethyl methacrylamide-acrylic），聚醚酰亚胺（polyetherimide-PEI）和苯次乙基丙烯腈（styrene-acylonitrile-SAN）等。它们的密度范围很大，从低于 30 kg/m^3 到高于 300 kg/m^3，都可以供应。但在复合材料结构中，最常用的密度范围是 40～200 kg/m^3。它们有各种厚度可供选用，但最有代表性的厚度是 5～50 mm。

表 6.1-1　夹芯结构性能与芯材性能的关系

要求结构的性能	芯材应具备的性能
。重量最优化	。有较宽的密度范围
。承受横向载荷能力	。高的剪切强度
。低的平面变形能力	。高的剪切模量
。防止夹芯板屈曲	。高的剪切模量
。预防蒙皮局部屈曲	。高的拉伸和压缩模量
。疲劳性能	。高的剪切强度，剪切应变和断裂韧性
。冲击性能	。高的压缩、剪切强度和能量吸收能力
。容许应力集中	。高的剪切应变
。损伤容限	。高的断裂韧性和高的剪切应变 尽量减少缺陷的数量
。蠕变性能	。高的压缩强度，弹性模量和温度抗力
。绝热性能	。低的热导率，吸水性和水蒸气渗透性
。吸湿性能	。低的吸水性和水蒸气渗透性
。耐温性能	。高的玻璃化转变温度，T_g
。可加工性	。好的粘接性能，能够机械加工和成形，耐温度和溶剂，尺寸稳定性好

1）聚氯乙烯泡沫（PVC 泡沫）　闭孔聚氯乙烯泡沫是高性能夹层结构中，最广泛使用的一种芯材。严格地讲，这种泡沫在化学组成上是聚氯乙烯和聚氨酯的混合物。人们还是倾向于把它简单地称为聚氯乙烯泡沫（PVC）。聚氯乙烯泡沫综合了泡沫的静态和动态性能以及吸水性能。它同样具

有较宽的操作温度范围，一般在 - 240 ~ 80℃。并且耐很多化学试剂。尽管 PVC 泡沫通常是可燃的，但也有阻燃级产品，它们通常被用在防火要求比较高的应用中，例如列车部件。当用作玻璃钢蒙皮夹层结构的芯材时，它们必须能耐苯乙烯，只有这样，它们才能安全地和聚脂树脂一起使用。因此，它广泛应用于很多工业中。通常它以片状形式供应。或者是普通的片状板材，或者是作成网格刻痕状，以便易于成形所要求的部件形状。

PVC 泡沫有两种主要类型：交联与非交联两种。非交联泡沫常常称其为“线性的”（例如 Airex R63.80），它比较韧也比较柔软，并易于热成形为曲面形状。但是它们的某些力学性能和密度与相当的交联 PVC 泡沫比，比较低。而它们的耐温性能和耐苯乙烯性能也比较低。交联的 PVC 泡沫比较硬，但比较脆，可以制出比较刚性的板材，在热环境中不易软化和蠕变。典型的交联 PVC 产品为 Herex C 系列泡沫，Divinycell H 和 HT 级，以及 Polimex Klegecell 和 Termanto 产品。

新一代增韧 PVC 泡沫，目前市场上已经供应。它用交联 PVC 的某些基本力学性能换取线性泡沫的某些韧性的改进。比较典型的产品是 Divincell HD 级产品。

在交联 PVC 泡沫中，由于 PVC/聚氨酯的化学结构特性，要使它们能安全地和低温固化预浸带一起使用，这类泡沫需要用树脂涂层密封。尽管对这些泡沫可以作一些专门的热稳定性处理，但这些处理主要是为了改进泡沫的尺寸稳定性，减少在高温处理时产生的气体数量。

2）聚苯乙烯泡沫（PS 泡沫）　聚苯乙烯泡沫重量轻（40 kg/m³），成本低，而且易于打磨，广泛应用于帆船和冲浪板制造中。因为它们的力学性能低，很少应用到高性能部件中。因为它们能被树脂中的苯乙烯溶解，它们不能和聚酯树脂系统共同使用。

3）聚氨酯泡沫（PU 泡沫）　聚氨酯泡沫的力学性能一般。在树脂/芯材界面处，泡沫表面有随着时间劣化的倾向，致使蒙皮/芯材之间分层。通常，它们在结构中，只用于制造模型，用它制造加强部件的骨架和弦材。但是，聚氨酯泡沫也能用在承受载荷比较小的夹层板中。这些板被广泛地用于隔热。这种泡沫同样有着合适的高温性能（150℃）和较好的吸声性能，可以容易地切割，并加工出要求的外形和型面。

4）聚甲基丙烯酰胺泡沫（acrylic 泡沫）　对于给定的密度，聚甲基丙烯酰胺泡沫（如 rohacell）具有最高的强度和刚度。它们良好的尺寸稳定性也是无与伦比的。此外，它也能方便地和通常使用的高温固化预浸带共同使用。但是，它比较昂贵，这就决定了它只限于在宇航复合材料部件，如直升机旋翼，飞机口盖等方面使用。

5）苯乙烯丙烯腈共聚泡沫（SAN 泡沫）　SAN 泡沫和增韧的交联 PVC 泡沫性能相似。交联 PVC 泡沫芯材的大部分静态性能它都具备，同时，还有更高的伸长率和韧性。因此，它吸收冲击的能力在通常的甚至增韧的 PVC 泡沫以上。但是，与增韧 PVC 泡沫不同的是，SAN 泡沫的韧性是聚合物本身固有的，而增韧 PVC 泡沫的韧性是来自于在聚合物中使用的增韧剂。因此，SAN 泡沫的韧性，不会随着时间而显著改变。

因为 SAN 泡沫具有线性 PVC 泡沫的韧性和伸长率，同时，还有较高的耐温性能和更好的静态力学性能。因此，在很多应用中，正在代替线性 PVC 泡沫。此外，SAN 泡沫还有热成形能力，这有助于制造弯曲的部件。热稳定级的 SAN 泡沫，同样可以简单地和低温固化预浸料共同使用，它们没有 PVC 中固有的，相互干扰的化学结构。典型的 SAN 泡沫产品是 ATC Core-cell 的 A 系列泡沫。

6）其他热塑性塑料泡沫　由于热塑性塑料泡沫的发泡新技术不断开发，泡沫芯材的范围在不断扩大。比较典型的是 PEI 泡沫，聚醚酰亚胺/聚醚砜。它们综合了杰出的耐火性能和较高的使用温度。尽管它们比较昂贵，这类泡沫还是被应用到耐热和耐火结构中，其工作温度范围是 - 194 ~ + 180℃。它们特别适用于飞机和列车的内部装饰，可以满足某些最严格的耐火规范要求。

1.2　蜂窝

夹层结构用蜂窝芯材可用多种材料制成。对于要求强度和刚度比较低，承受载荷比较小的一些应用，例如（室内门）可以用纸和纸板制造。

而对于飞机结构，可以用铝蜂窝芯制出高强度，高刚度，质量非常轻的部件。用蜂窝可加工出平面和曲面的复合材料结构。能作成与复合曲面一致的形式，而不需过大的机械力和加热。

热塑性蜂窝，通常用挤出方法生产，随后加工成要求的厚度。另一些蜂窝（如纸蜂窝和铝蜂窝）则用多步工艺制成。在这种工艺中，首先将很多张大而薄的片状材料，交错、平行的印上很多薄的胶条，之后将这些薄片材料层叠在热压机中，将胶条固化。如果是铝蜂窝，则将这个叠层块按芯材厚度切割成芯片，最后再将这个块形切片缓慢地拉长，扩展形成连续的六角形格孔的蜂窝芯片。

就纸蜂窝来说，则将粘结的纸叠层块缓慢地扩展形成大的蜂窝块，可达到几尺厚。保持展开成六角形的形式，再将这个易碎的蜂窝块浸渍到树脂槽中，流干多余胶液放到炉中固化。一旦浸渍的树脂固化，这个纸蜂窝块就有足够的强度，并可以将它切割成要求厚度的蜂窝芯片。

无论是纸蜂窝还是铝蜂窝，在扩展工艺中，可用改变牵伸程度来调整蜂窝格孔的形状，它可以是有规则的六角形格孔，也可以是过扩张的格孔。格孔形状不同，则有不同的力学性能和加工适形性能。因为是一种黏结结构，蜂窝在芯片的 0°和 90°方向有不同的力学性能。

虽然夹层结构的蒙皮通常采用 FRP 材料，实际上，它们几乎是可以采用任何有适当性能的片状材料。包括木材、塑料（例如三聚氰胺）和金属（例如铝或钢材）。蜂窝结构中格孔也同样可以用硬泡沫填充。这可以增大蒙皮的黏结面积，增加格孔壁的稳定性，从而增加芯片的力学性能，同样也可以增加隔热和隔声性能。

蜂窝材料的性能取决于格孔的尺寸和腹板材料的厚度和强度，蜂窝芯片板厚度通常为 3 ~ 50 mm，板的尺寸通常为 1 200 mm × 2 400 mm，但也能生产高达 3 m × 3 m 的蜂窝芯片。

用蜂窝芯片可以制出高性能，轻质的层合板。但是由于蒙皮与芯片的黏结面积非常小，因此它广泛使用高性能树脂系统。例如环氧树脂，以保证层合板蒙皮与芯材的必要的黏结。

1）铝蜂窝　用铝蜂窝可以制造出最高的强度/重量比的结构材料。有各种各样的铝箔之间的胶结黏结形式，从而可以制成各种几何图形的格孔形状（通常为六角形），蜂窝性能同样可以用改变箔片的厚度和格孔尺寸控制。蜂窝材料供应形式通常是未展开的块状，在使用现场常拉伸成片状形式。

尽管它有好的力学性能和相当低的价格，铝蜂窝在某些应用中还是要谨慎些，例如在大型海洋结构中。因为在这些盐水环境中，会有一些潜在的腐蚀问题出现。在这种情况下，要特别注意，不要让铝蜂窝和碳复合材料蒙皮直接接触，因为这种导电性会加重电化学腐蚀，铝蜂窝遇到的另一个问题是它没有“力学记忆”。在夹心层合板遇到冲击后，蜂窝将产生不可逆的变形，而 FRP 蒙皮有弹性，将恢复到最初的位置，这就会出现蒙皮脱粘，进一步降低了力学性能。

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

2）诺梅克斯蜂窝（Nomex 蜂窝） 诺梅克斯蜂窝是用诺梅克斯纸制成的蜂窝。诺梅克斯纸是以凯芙拉纤维制成的纸。通常，是将这种原始的纸蜂窝浸渍到酚醛树脂中，制成具有高强度和很高耐热性能的蜂窝芯。它广泛地和酚醛树脂蒙皮一起用作飞机的轻质内壁板。为了满足阻燃要求（例如公共运输车辆的内壁板），制造出专用等级的蜂窝芯，在蜂窝格孔中填充酚醛泡沫，增加黏结面积，提高绝缘性能。

诺梅克斯蜂窝，由于力学性能比较好，密度比较低，长期稳定性好，正在越来越广泛地应用到高性能非宇航部件制造中。但是，如图6.1-2所示，与其他芯材相比价格比较贵。

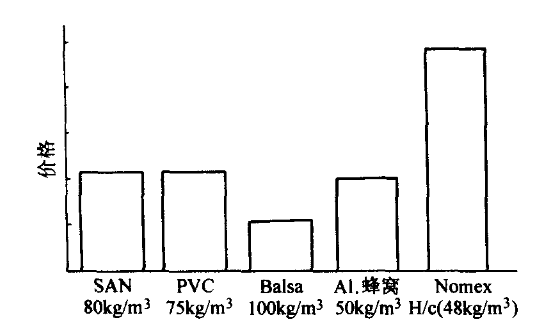


图6.1-2 各种芯材价格比较

3）热塑性塑料蜂窝 用其他热塑性塑料制造的蜂窝，重量轻，具有某些有用的性能，并可回收重复使用。它们的主要缺点是，蜂窝和蒙皮之间很难达到牢固的界面粘接。并且，刚度也比较低。它们很少应用到承受载荷比较高的结构中。通常，应用在普通的内壁板中。

最通用的聚合物是：

① ABS树脂——用在有刚性、韧性、冲击强度、表面硬度和尺寸稳定性要求高的结构中；

② 聚碳酸酯——用在要求UV-稳定性好，透光性好，耐热性好和自熄性好的结构中；

③ 聚丙烯——用在要求耐化学性能好的结构中；

④ 聚乙烯——用在要求成本低的通用结构中。

1.3 木材

木材可以被看作是一种“天然的蜂窝”。木材结构，从微观上看很类似于人造蜂窝的六角形多孔结构。当用它制作夹层结构时，如果使纹理方向垂直于蒙皮平面，制得的部件，将表现出类似于人造蜂窝部件的性能。尽管可以用各种化学处理方法进行防湿处理，但所有木质芯材，对潮湿冲击都是十分敏感的，如果不能用层合板或树脂将其包裹好很容易腐烂。

1）轻木 最通用的木质芯材是端纹轻木，轻木芯子是在1940年首先应用在飞船船壳中。使用的是铝蒙皮，轻木夹心，为的是承受水上着陆时的反复冲击。这种耐冲击特性，使得海洋工业开始应用端纹轻木作FRP结构的芯材。除了压缩强度高以外，它还是一种比较好的隔热材料，而且吸声性能也比较好。材料受热时不变形，在火焰中起隔热和烧蚀层作用。随着芯材缓慢烧焦，未暴露火焰的蒙皮仍能保持结构整体性。此外，它还有飘浮能力，可以用简单的工具和设备加工。

轻木芯可按照与轮廓相符的尺寸定购，厚度从3～50 mm，并衬以织物。硬的端纹芯材厚度可到100 mm。这些芯材易于用树脂涂覆，适用于真空袋，预浸料或借助压力的制造工艺，例如：RTM中。

轻木的一个缺点是密度比较大，通常最小密度也在100 kg/m³。这个问题又因它在层积过程中吸收大量树脂而恶化，虽然使用预密封泡沫可以减轻一些，但是，它还是通常用在重量要求不是很严的结构中，或局部高应力区域。

2）杉木 另一种经常使用的芯材是杉木。在海洋工业中，它经常被用作条板结构的芯子，两侧是复合材料蒙皮。杉木纹理走向和层合板面平行。杉木纤维走向沿着船的长度方向，以便得到纵向刚度。FRP蒙皮采用±45°铺层，以便获得扭转刚度并保护木材．

1.4 其他芯材

尽管通常不把它们看作是真正的夹心结构的芯子，但仍有很多薄的低密度的“类似织物状”材料，可用于少量降低实心结构层合材料的密度。这些材料如COREMAT和SPHERETEX是由无纺“毡状”织物填充能降低密度的空心球构成。它们通常只有1～3 mm厚。铺放在层合板的中间，很像另一层增强材料，在铺放时用层合树脂浸出。但是空心球替代树脂形成的中间层，尽管比泡沫或蜂窝芯重，但比相当厚度的玻璃纤维层合板的密度要低。这种夹心材料比较薄，很容易在双曲率曲面上铺覆，使用方便操作迅速。

2 芯材的力学性能比较

图6.1-3和图6.1-4中列出上述某些芯材的剪切强度、压缩强度和密度的关系。

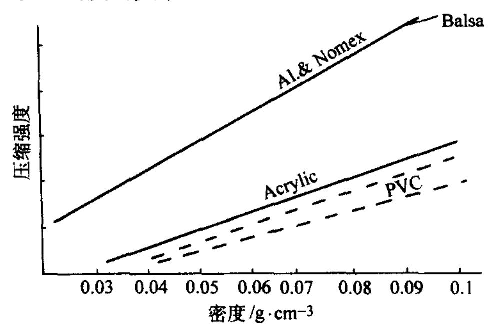


图6.1-3 压缩强度与芯材密度关系

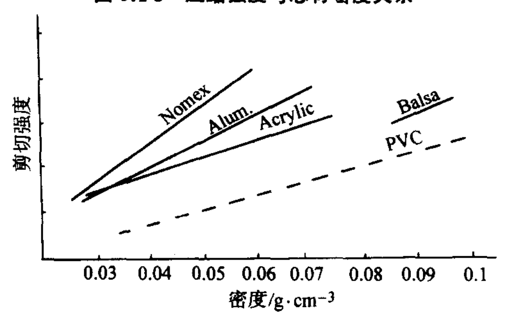


图6.1-4 剪切强度与芯材密度关系

从图中可以看到，所有芯材的性能均随密度的增加而增加。然而，当考察夹层结构中芯材的重量时，除了密度以外一些其他因素也同样起作用。例如，低密度泡沫材料，尽管在夹心层合结构重量中，占有很少份额，但因为它有敞开的表面开孔结构，将使大量的树脂吸收到蒙皮/芯材粘接界面，增加结构重量。泡沫的密度越低，微孔则越大，问题则越严重。另一方面，对于蜂窝来说，这方面问题可能要好得多，可以配制一种胶黏剂，使它环绕蜂窝格孔壁，形成小胶缝，如图6.1-5所示。

最后，必须考虑的是芯材的使用形状，保证芯材形状与部件形状很好地吻合。如果吻合的不好，留有较大的间隙，则需要用胶黏剂填充，这将大量地消耗掉由于使用芯材节省的重量。将一些小的正方形芯块，支承在轻质，松散的织物上。这种衬有松散织物的泡沫或轻木芯片，将能更好地和弯曲表面吻合。从泡沫芯材对侧切出一些通过芯材的缝隙，形

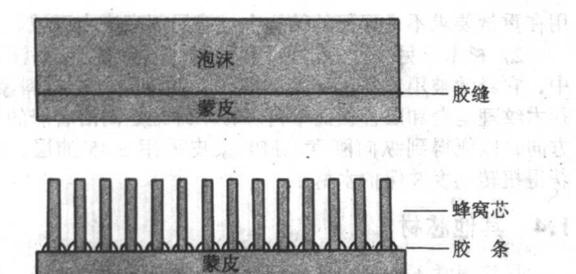


图 6.1-5 二种芯材的蒙皮/芯材间粘接

成可与部件外轮廓相符形状，也可以达到同样的效果。但是，这些芯片往往要用大量的粘接剂，填充正方形泡沫之间的缝隙，使结构具有良好的性能。

对于重量是决定性要求的部件，应当考虑使用能够热成性的泡沫芯材。例如线性 PVC 和 SAN 泡沫，可以将它们加热到软化点以上，预先弯曲，使它们和模具形状吻合。对于蜂窝芯材来说，为使芯材和复合曲面吻合，最常使用的方法是，使蜂窝芯材过牵伸成过扩展形式。以不同的扩展形式适应各种各样的适型性要求。

编写：刘其贤（哈尔滨玻璃钢研究院）

第2章　成 形 工 艺

1　手糊成形工艺

手糊成形工艺属低压接触成形工艺。顾名思义，手糊工艺的主要工作都是由手工完成的，一些设备、工具只是完成辅助性工作。一般认为，手糊工艺的特点是操作简便，易学易懂，容易掌握；设备简单或对设备的依赖性小，投资小，上马快；产品尺寸和形状不受限制。但是从另一个角度看，手糊工艺生产效率低，劳动条件差，劳动强度大；手工操作，产品质量对工人的操作水平依赖大，难控制；产品的结构性能不如其他工艺方法。尽管如此，手糊成形仍是不可取代的工艺方法。对于批量小，尺寸大，形状复杂的玻璃钢制品或工程，其他任何工艺都不能完成。我国玻璃钢工业生产中手糊工艺占有很大的比重。中小玻璃钢厂大都以手糊为主，大型玻璃钢企业乃至一些科研院所仍然不能取消手糊工艺。

事实上，手糊产品的质量与操作工人的操作水平关系很大，因此必须在操作工培训上花费精力；必须在操作程序、方法上花费精力；必须了解一切影响产品质量的细节，这样才能生产出质量可靠、稳定的好产品。

1.1　原材料

1）增强材料　用于手糊成形的增强材料主要有玻璃纤维方格布、布带、单向布、短切纤维毡、表面毡。其他种类的纤维织物根据需要也可作为手糊成形的增强材料。手糊成形用增强材料在工艺上的特殊要求是适型性好，在一些曲面上铺放也不应产生褶皱。

表6.2-1，表6.2-2是手糊成形使用的一些典型增强材料的规格性能等数据。

表6.2-1　几种手糊用增强材料的规格和用途

名称	牌号	规格/mm	用途
方格布	EWR200-90	180±18	结构层增强
	EWR400-90	365±37	结构层增强
	EWR500-100	485±49	结构层增强
短切毡	MC300-104（208）	300	FRP内衬过渡层，防渗层增强
	MC360-104（208）	360	FRP内衬过渡层，防渗层增强
	MC450-104（208）	450	FRP内衬过渡层，防渗层增强
	MC600-104（208）	600	FRP内衬过渡层，防渗层增强
	MC900-104（208）	900	FRP内衬过渡层，防渗层增强
单向布	WF600	600	单方向补强用
	WF800	800	单方向补强用
单向布/毡复合织物	WF1000	600/400布/毡	结构层增强
	WF1200	800/400布/毡	结构层增强
表面毡	FW·30M	30	表面富树脂层增强
	FW·40M	40	表面富树脂层增强
	FW·50M	50	表面富树脂层增强

表6.2-2　几种增强材料的聚酯玻璃钢性能

种类	规格	拉伸强度/MPa	拉伸模量/GPa	剪切强度/MPa	含胶量/%
方格布	400 g/m²	223	14.9		50
单向布板	粗纱	563.7	32	52.5	40
短切毡	450 g/m²	49.3	7.9		75

方格布（无捻粗纱布）是手糊成形的主要增强材料，它的优点是形变性好，易被树脂浸透，增厚效率高，强度、刚度高。短切纤维毡主要用于玻璃钢结构的内外表面的抗开裂层，或用于防腐结构的防腐渗层，对于强度要求不高的制品也可用作结构增强，短切纤维毡的特点是树脂浸透性好，气泡易排除。适形性好，施工方便，含胶量高达60%～80%。

表面毡，用于玻璃钢制品的最外表层，浸透性好，含胶量可高达90%以上，适形性好，主要起到美化表面，提高表面耐腐蚀耐老化性作用。

单向布和玻璃钢布带多用于局部补强。

局部死角的填充，有时也使用纤维粗沙或短切纤维。因结构性能的需要也可以使用其他种类的纤维及其织物制品。

2）树脂体系　用于手糊制品的树脂体系有聚酯树脂、乙烯基酯树脂、酚醛树脂，呋喃树脂等，最为常用的是聚酯树脂、乙烯基酯树脂和环氧树脂。酚醛树脂一般需加压固化，除非特殊需要一般是不被选用的。目前在国内虽也出现了常压下固化的手糊、缠绕用酚醛树脂，但其生产的量及工艺性能还不十分稳定，仍然是很少使用。呋喃树脂毒性大，工艺性不好，只是对制品有特殊的耐温、耐腐要求时方被选用。

手糊用的树脂体系，必须是黏度低，浸透性好，常温、常压固化，在固化过程中不易流淌。无毒或低毒，目前聚酯树脂和乙烯基酯树脂具备这些工艺特性。表6.2-3列举了几种聚酯树脂和乙烯基酯树脂性能。手糊用的树脂还有胶衣树脂，胶衣树脂是用在制品表面，使制品的外观美化，且具有较好的硬度和耐腐蚀、耐老化性能。

表6.2-3　几种聚酯树脂的性能数据

项目		环氧树脂	聚酯树脂			乙烯基酯
		双酚A型	邻苯型	间苯型	双酚A型	双酚A型
黏度		200～600	300～400	500	450～550	400～700
密度/g·cm⁻³		2.5～6	1.23	1.21	1.123	1.13
浇注体性能	巴氏硬度	50	29	32	25	35
	收缩率/%	1～2	8.5	9.6	8.5	8.0
	热变形温度/℃	110～150	70～90	90～110	90～120	100～150
	拉伸强度/MPa	65.6	30	52	33	80
	弯曲强度/MPa		10.4	95	10.5	150
	压缩强度/MPa		179	150～180	1.35	150～260
	冲击韧度/J·cm⁻²		3.0	2.1	2.3	7.5
	弯曲模量/GPa		3.4	3.5	3.5	2.7
	延伸率/%	1.5	1.8	1.2～3	1.5～3.2	6

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

3）辅助材料　手糊成形用辅助材料主要有与树脂一起构成固化体系的反应型材料及与树脂体系一起构成功能性体系的填加型材料。

构成固化体系的对于环氧树脂来说有固化剂（胺固化体系）和催化剂（酸酐固化体系）；对聚酯树脂和乙烯基酯树脂有引发剂和促进剂等。由于这类辅助材料一般在介绍树脂体系时必须同时涉及，因此不在此赘述。

而与玻璃钢一起构成功能体系的材料有增韧剂、稀释剂、消泡剂，空气隔断剂、着色剂、脱膜剂、填料等。

随着复合材料成形技术及产业的发展。很多辅助材料如稀释剂、增韧剂、阻聚剂、空气隔断剂等都由树脂生产企业，在生产树脂时候综合考虑给予了解决，如高韧性树脂、低黏度树脂等。因为这种调整势必改变树脂的其他性能，而且要了解改变的程度需要做大量的实验验证工作。这在时间和经济上都是不合算的。

复合材料生产企业可以单独使用的辅助材料有填料、着色剂、阻燃剂和脱膜剂等。

可作为填料的材料有碳酸钙、硫酸钡、二氧化硅、滑石粉、硅藻土、云母、石绵、氢氧化铝、玻璃纤维粉、石墨。

根据填料不同，可以改善复合材料的一些性能。如降低收缩率，减少树脂固化应力，提高力学性能。改善表面状态，获得触变性、阻燃性和耐热性及导电性、耐老化性、降低成本等。表 6.2-4 是填料的种类及其对性能的影响。

表 6.2-4　填料的种类及其对性能的影响

填料	近似密度 /g·cm^{-3}	松密度 /g·cm^{-3}	每 10 份树脂中填料添加剂/份	工艺性①	效果②
粉状白垩	2.7	1~2	50~300	a,c,h	1,7,15
陶土	2.6	0.25~0.45	25~200	a,d,h	2,7
滑石粉	2.7	0.5~0.6	25~200	a,e,h	1,4,5,7,11
粉状板岩	2.5	0.45~0.70	25~150	c	2,5,7,14
粉状石英	2.65	1.0~1.1	100~400	a,c,e	3,5,7,8,12,14
粉状瓷	2.4	1.0	100~400	a,c,e	3,5,7,8,12,14
石英砂	2.65	1.3~1.6	300~700	c,e	3,5,7,8,12,14
粉状云母	2.6~3.2	0.45~0.55	25~100	b,d	1,4,5,13,14
粉状软木	0.2~0.3	0.05~0.10	5~10	b,d,f,h	1,10,11,13,15
石墨	2.3~2.6	0.25~0.45	30~80	c,g	1,4,5,7,12,15
金属粉	—	—	—	c,e,g	1,4,6,7,8,9,12
未压缩二氧化硅	2.1	0.004 8	3~15	a,b,f	2,14
玻璃薄片	2.5	—	20~35	a,b,c,f	3,5,7,8,13,14

① 工艺性：a—容易加填料；b—当添加少量填料，黏度大大增加；c—非常容易混合；d—不能很好地混合；e—迅速沉析；f—保持悬浮状；g—促进固化；h—吸湿的。

② 效果：1—机械加工性能良好；2—机械加工性能中等；3—机械加工性能差；4—滑动性能良好；5—抗磨性良好；6—减少放热效应；7—低收缩性；8—线胀系数小；9—密度大；10—密度小；11—冲击强度高；12—热导率大；13—良好的热绝缘体；14—良好的电绝缘体；15—电性能差。

1.2　模具及脱膜剂

模具是手糊成形工艺的主要工具，合理地选择模具材料，合理地进行模具的构造设计是保证产品质量、降低成本，提高效率的重要环节，是手糊成形技术的重组成部分。

(1) 模具材料

可用作手糊工艺的模具材料种类很多，根据产品批量要求的不同有不同的选择。模具制造的原则是工艺性、经济性和可行性。工艺性是指制造模具的操作是否简便可行；经济性是指模具成本是否低廉，模具材料是否便宜且来源广泛；可行性是指模具质量能否满足产品的生产和质量要求。

目前，已用于模具制造的材料有木材、石蜡、水泥、金属、石膏、玻璃钢、陶土。表 6.2-5 是不同材料的模具比较。

1）木材　用于模具材料的木材一般要求质均、无节不易变形。木材模具一般只用于大型、单件或少量产品。批量大的产品，木材可作母模，进一步翻出玻璃钢芯模。

2）石蜡　石蜡适用于小型不易脱膜或不可脱膜的产品。

3）水泥　水泥强度高，价格便宜，制造简单，一般用于制造形状简单，表面要求不高的产品，也可用作母模材料。

4）金属　金属模具主要用钢材制造。既可作大型产品也可作小型产品。金属强度、刚度、硬度高，表面可加工处理得光滑、耐磨，适用于制造批量大，尺寸精度要求高，表面粗糙度小的制品。但钢模加工成本高、重量大、制造周期长。

5）石膏　石膏一般是半水石膏，其优点是制造简便，材料易得，造价低。适用于小批量及形状复杂的产品，也常用于制造母模。但石膏强度低，不耐用，与水泥混合使用可以改善强度。

6）玻璃钢　玻璃钢模具是中小型批量玻璃钢产品最常用的模具材料。玻璃钢模具是通过产品或母模翻制而成的。

表 6.2-5　不同材料的模具比较

模具种类	制造周期	制造工艺	重量	使用次数	成本	适用范围
木材	短	简单	轻	中	中	数量不多，结构复杂的中小型产品
石膏	短	简单	重	1—5	低	简单的大型产品，一次使用的小型复杂产品
石蜡	短	简单	轻	1	低	复杂的小批量产品，熔化脱模，表面涂漆困难
水泥	中	简单	重	中	低	表面粗糙，用于简单产品
玻璃钢	中	较简单	中	较多	较高	中小型复杂产品，数量多，表面要求高
泡沫塑料	短	简单	轻	1	较高	不脱模的内芯
金属	长	复杂	重	>100	贵	表面光洁，质量要求高的小型大批量产品

(2) 脱模剂

在玻璃钢制品生产中，为了防止制品黏着模具，便于脱模而在模具成形表面上涂的防止黏模物质叫脱模剂。凡是与

树脂黏结力小的非极性或弱极性物质都可作为脱模剂。具体应符合下列条件：

1）使用方便；

2）不腐蚀模具；

3）成膜、且均匀光滑、对树脂的黏附力小；

4）操作安全，对人体无害；

5）价格便宜、来源广泛、配制简单。

脱模剂的种类很多，常见的有薄膜型、混合型、溶液型或油蜡型三种。对于表面质量要求高的产品可采用商品化专用脱模剂可在玻璃钢材料商店购买。这里介绍几种实用脱模剂。

1）薄膜　可用作脱模剂的薄膜有玻璃纸、聚酯薄膜、聚氯乙烯、聚乙烯、聚乙烯醇及醋酸纤维素薄膜等。使用时用凡士林油或黄油贴到模具表面便可使用。铺膜时要防止起皱或空白。

2）聚乙烯醇脱模剂

配方：聚乙烯醇　5~8份

乙醇　35~60份

水　65~35份

聚乙烯醇应使用低分子量水溶性好的。乙醇量大干燥快，但溶解性差、成膜性不好。有时可以不加乙醇。再在上述溶液中加2%表面活性剂软皂粉可使成膜均匀；加入气溶胶磺酸琥珀酸盐性表面活性剂1%份使成膜平滑。加入0.1%硅消泡剂，能减少涂刷过程中的气泡；加入4%~5%甘油可使成膜富有弹性；加0.75%的苯甲酸钠可防金属膜表面生锈；为防止漏涂常加入蓝墨水或柏林蓝等。聚乙烯醇脱模剂与脱模蜡联合使用效果更佳。

3）油膏、石蜡类脱膜剂

此类脱膜剂有硅脂（100%甲基三乙氧基硅烷或制成50%甲苯溶液）。HK-50耐热油膏、变压器油、黄干油、凡士林油。石蜡类有汽车上光蜡，石蜡汽油（5:95）溶液，石蜡、沥青及汽油溶液等，这类脱膜剂价格便宜，使用方便，脱膜效果好、无毒。

（3）模具设计

1）原则　模具是手糊成形工艺中的主要设备。模具设计制造水平直接影响产品的质量和成本。进行模具设计时必须综合考虑以下要求：

① 能否满足产品的性能要求，如尺寸精度要求，表面粗糙度和平整度要求；

② 强度、刚度能否承受成形时对模具产生的载荷。模具刚度差成形时的工艺载荷可造成模具的较大变形从而导致产品的形状不能满足设计要求；

③ 脱模要方便。脱模方便是指脱模快捷，省力，不损伤产品；

④ 耐热。在产品成形固化过程中树脂要放热，此时产生的温升不至于使模具变形或损坏，特别是对加热固化的产品更需考虑模具的耐热性；

⑤ 重量轻、材料来源广泛，造价低。

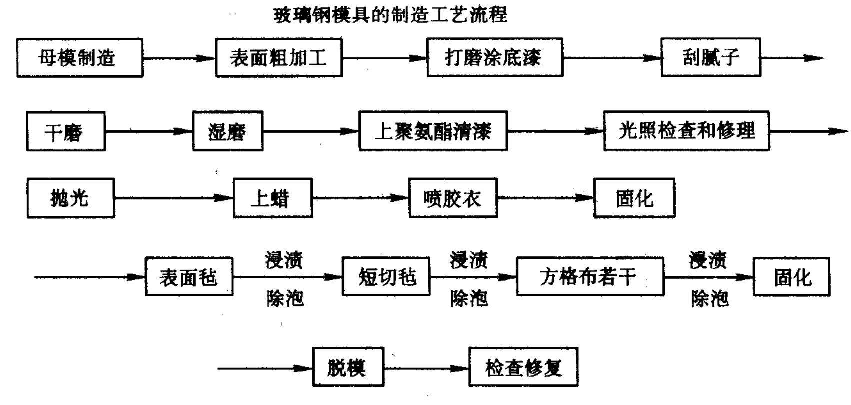
2）制造　根据产品要求和尺寸形状，模具大体有四种结构，即：阴模、阳模、对模和组合模。

阴模、阳模、对模是依对产品表面要求而定的，对产品外表面要求尺寸精度和表面粗糙度时，使用阴模；要求产品内表面的尺寸精度和表面粗糙度时，使用阳模；同时要求内外面表面的尺寸精度和表面粗糙度时，使用对模；尺寸形状复杂、单个整体模具难以脱模或不能脱模的产品，使用组合模具结构。

玻璃钢模具是手糊制品中最普遍使用的模具。它的优点是对产品尺寸形状的适应性强，制造工艺简便，表面粗糙度高，有足够的强度、刚度使其在脱模时可承受敲打和冲击，可多次重复使用等，可满足中等批量的生产要求。

玻璃钢模具的制造工艺流程如下：

玻璃钢模具的制造工艺流程



母模一般用木材，石膏或水泥制造，有可能的话也可直接用产品当母模。母模的尺寸精度和表面平整度应是质量控制的要点。

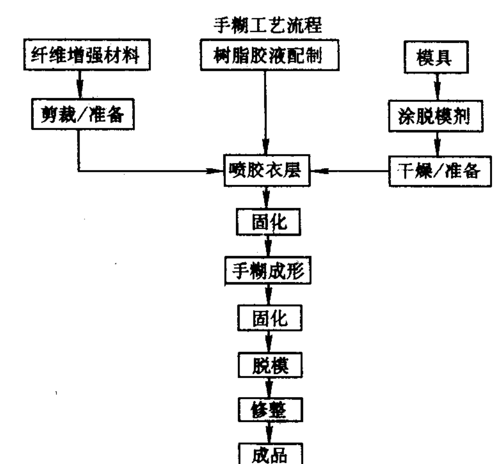
用母模糊制玻璃钢模时，胶衣的涂覆质量要严格控制好，胶液要均匀，无气泡。表面毡，短切毡糊制时也要除泡和浸渍彻底，结构层方格布也要浸渍彻底，总之模具的成形质量不但对尺寸精度和表面粗糙度的获得影响大，而且也决定了模具的使用寿命。

玻璃钢模具所用原材料依对模具的质量要求而定，一般表面层要用模具专用胶衣树脂，结构层树脂也要用刚度、强度好的体系。国内市场上这些材料已有很大的选择范围。

1.3　成形工艺

（1）工艺流程

手糊工艺流程



蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

(2) 手糊成形用工具

手糊成形用工具对保证产品质量提高生产效率非常重要。

1) 喷枪　用于喷涂表面胶衣层，一般已有商品化的胶衣专用喷枪，一只喷枪同时配有几个尺寸的喷嘴供选用以适应不同黏稠度的胶液。

2) 羊毛辊　用于手糊过程中浸渍和涂覆树脂胶液。商品化专用羊毛辊有4寸、6寸、8寸等规格。

3) 猪鬃辊　用于驱赶气泡，操作时通过在铺层表面的混动刺破和驱赶铺层中的气泡。尺寸规格有 ϕ20 mm 和 ϕ50 mm 两种，长 50~150 mm。

4) 螺旋辊　用铝或钢或硬塑料制成，圆周表面开有螺旋沟槽，操作时通过在铺层表面的滚动来驱起气泡和压实铺层及赶匀树脂。

5) 刮板　一般可用3 mm左右厚度的玻璃钢板或聚乙烯等塑料板自制。商品用刮板玻璃钢材料商店也有出售。作用是对大面积平面区域的铺层糊制时的赶匀和除泡用。操作方便效率高。

6) 其他还有一些电动工具如角磨机，电钻，抛光机等和下料用的裁布剪。

(3) 质量控制

手糊成形主要由手工操作完成，即便有一些电动工具也几乎都由工人手持操作。手糊成形工艺的质量控制在于操作的标准化，材料的定量化，及复杂组合及操作的分解与简化。

1) 原材料选取和准备　原材料一定要选用具有一定规模和质量有保证的生产厂商。一旦选定不宜经常更换。因为尽管产品的规格有行业标准规定。但是，不同的厂家仍然存在些微的差别。如 400 g/m^2 方格布一般产品实际上都不足 400 g/m^2，而好的厂商更接近这个数值。树脂的差别更大，同一牌号的树脂，适用期有很大差别，更换厂商可能导致固化质量的改变。对原材料的保存环境要有规定。对于增强材料来说环境的湿度影响纤维的含水率。而含水率过大则影响浸渍质量。最好的方案是增强材料在储存期间要有防水、防潮措施，而在使用前应经过一次烘干除水工序的处理。对于树脂储存温度要低。而使用前最好经一个恒温工序。这样可控制树脂体系的适用期稳定，配方稳定。

2) 模具的处理　模具制造时其尺寸和表面粗糙度等内在因素都已有考虑和控制。使用时表面的脱膜剂处理对产品质量、模具使用寿命至关重要，脱膜剂涂覆和处理影响产品的表面粗糙度，影响脱模的难易，脱模剂涂覆不匀或有漏涂将影响产品的表面质量，脱模力增加，有可能使产品或模具表面损坏，每次过大的脱模力均会使模具的使用寿命缩短。为防止漏涂，必须规定涂覆的次数和涂覆的方式。

3) 铺层结构　为防止翘曲，必须采用对称铺层，一般的手糊制品的层次分布由内向外为SM + GM + $(RC + GM)_N$ + GM + SM，SM + GM + nRC + GM + SM，除非中间的增强层(RC)足够多，才可以简化外表面的GM和SM层。(SM：表面毡；GM：短切毡；RC：方格布)。

4) 含胶量控制　低水平的玻璃钢企业，含胶量全凭工人的经验或感觉控制。使得制品在低温环境下成形时含胶量就高，这样产品的质量就随环境温度的改变而改变。因此必须对铺层时各层用胶量做严格的规定，不同增强材料，标准含胶量不同。表面毡(SM)一般为90%，短切毡(GM)一般为70%，方格布(RC)一般为50%。具体的含胶量可依制品性能要求有所改变，但一旦确定不可更改，各层的胶液用量可用下述公式计算，即：

$$W_{总} = W_{铺层} + W_{辊} + W_{其他}$$

式中，$W_{总}$ 为一层的总用胶量；$W_{铺层}$ 为该层增强材料实际用胶量，$W_{铺层} = W_r \cdot W_g/(1-W_r)$，$W_r$ 为标准规定含胶量，W_g 为增强材料总重量；$W_{辊}$ 为涂胶辊上的带胶量；$W_{其他}$ 为由于其他原因该层次的胶液损耗，如器皿上挂胶和失落的胶液等。

5) 操作规范　工人的操作应标准化，规范化，不能因人而异。如配胶，应规定用标准器皿，一定的搅拌工具，一定的搅拌方式，一定的搅拌次数。铺层和浸胶、除泡操作也要标准化规范化，一般的铺浸顺序是：

涂胶(用羊毛辊，在模具上)→铺放增强材料→涂胶(用羊毛辊在已铺放的增强材料表面)→辊压浸渍操作(用钢辊)→除泡操作(用猪鬃辊)→(下一层次重复以上操作)

6) 环境控制　环境的温度，湿度对产品质量(如含胶量、浸渍质量、气泡含量)影响很大。因此必须将生产车间的湿度和温度控制在一个稳定的范围内。

7) 脱模　在模具设计阶段就应对脱模方式给予充分的考虑。并预测脱模的难易。脱模难易的经常变化将给产品质量带来不稳定因素。

8) 固化　固化质量影响产品的结构性能和脱模等后期操作。一般手糊工艺使用的都是常温固化树脂体系。但切不可使固化产品完全置于自然环境中，这样自然环境的温度变化将影响固化性能。应该制造一个可在一定范围内调解温度的固化环境，使固化温度不致产生很大的波动。

2　喷射成形技术

喷射成形是利用喷枪将树脂与纤维同时喷到模具上而制得玻璃钢的工艺方法。喷射成形法的主要设备是喷枪，喷枪的特殊性在于其上带有切割器，切割器与树脂胶液喷射协同动作，将连续纤维按要求长度切断成短切纤维，与树脂一齐喷射到模具上。喷射成形是手糊成形的发展，也有称为半机械化手糊法。其优点是：

1) 用粗沙取代玻璃布，降低了材料费用；

2) 机械化程度高，生产效率是手糊法的2~4倍，适于大型玻璃钢制品；

3) 无搭接缝，产品整体性好；

4) 减少飞边、剪屑和胶液剩余损耗。

缺点是树脂含量高，制品强度低，现场粉尘大，需隔离操作。喷射成形工艺也可与其他工艺组合使用。这样可以发挥各自的优点。如与手糊工艺联合使用，进行毡层结构成形使用喷射法，然后手工铺方格布和除泡操作，完全可以省去涂胶操作；与缠绕工艺结合，在管道和贮罐生产时，内衬成形采用喷射法可提高机械化程度从而提高生产效率和质量的稳定性。在超大型制品成形(如船舶等)方面几乎具有不可替代的作用。

2.1　原材料

喷射成形使用的原材料只有连续纤维粗纱和喷射用树脂，这是由工艺特点决定的。

1) 喷射用连续纤维粗纱与缠绕及拉挤工艺用连续纤维粗纱不同，喷射用无捻粗纱要具备：

① 良好的切割性，连续切割时产生的静电少，为满足切割性能，浸润剂中的偶连剂常包括硅烷及有机铬(沃兰)化合物；

② 无捻粗纱切断后分散成原丝效率高，通常要求在90%以上；

③ 短切后的原丝具有优良的倒伏性，可平整覆盖在模具的各个角落而不翘起；

④ 浸渍速度快，易于用辊子压平驱起气泡；

⑤ 原丝筒退解性能好，粗纱线密度均匀，适用于各种喷枪及纤维输送系统。

2）喷射用树脂　由喷射工艺的特点，要求喷射用树脂体系具有固化速度快，浸渍速度快，气泡量少，且易于驱赶，与短切纤维混合后使纤维易于倒伏。可用于喷射成形的树脂主要是聚酯树脂和乙烯基酯树脂。在喷射时树脂的混合是在喷枪内或喷嘴处完成，没有其他工艺那样需要的混合时间且也没有手糊工艺那样的涂胶铺放操作，又节省了一段时间，所以固化剂的比例相对较大，可以很快固化。有一种美国开发的Hyrizon树脂是聚酯树脂与异氰酸树脂共混的体系用于喷射成形，其特点是纤维倒伏性好，几乎不需要除泡操作，大大提高了生产效率，且其固化后的玻璃钢性能也好于聚酯树脂。该树脂使用前是双组分，A组分是异腈酸酯与苯乙烯的混合物，B组分是聚酯树脂与酯化反应催化剂的混合物，当喷射成形时在喷枪处混合，聚酯树脂与苯乙烯混合后发生交联反应，异腈酸酯与酯化反应催化剂混合发生酯化反应，两种反应产物相互纠缠到一起形成复合高分子物，固化产物兼有聚酯树脂的强度和刚度及聚异腈酸氨酯的韧性，耐水性，耐药品性也优异。

2.2 喷射成形设备

与手糊成形工艺不同，喷射成形工艺将配胶、铺放积层等操作过程，都由设备完成。而这些构成中的工艺参数也都由设备控制。如胶液的组分配比，混合质量，短切纤维的长短，含胶量均匀性等。排除了操作因素对上述工艺参数稳定性的影响，实现起来也方便快捷，这样不但提高了生产效率也提高了产品质量的稳定性。

图6.2-1是喷射设备工作原理图。为提高生产效率降低损耗设备的设计还要考虑移动台车的结构和高度、排风、温度控制、节能等因素。

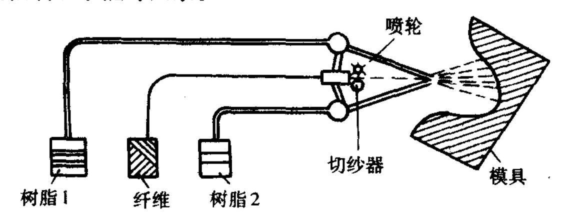


图6.2-1 喷射成形原理示意图

（1）设备种类

从喷射方式上分有压缩空气喷射和非压缩空气喷射；从输送方法上分有压力罐式和泵输送式。

1）泵式供胶喷射机（图6.2-2）　它是将树脂、引发剂和促进剂分别由泵输送到静态混合器中，充分混合后再由喷枪喷出，称为枪内混合型。其组成部分为气动控制系统、树脂泵、助剂泵、混合器、喷枪、纤维切割喷射器等。树脂泵和助剂泵由摇臂刚性连接，调节助剂泵在摇臂上的位置，可保证配料比例。在空压机作用下，树脂和助剂在混合器内均匀混合，经喷枪形成雾滴，与切断的纤维连续的喷射到模具表面。这种喷射机只有一个胶液喷枪，结构简单，重量轻，引发剂浪费少，但因系内混合，使完后要立即清洗，以防止喷射堵塞。

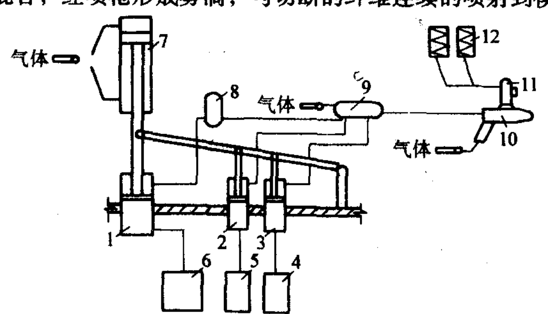


图6.2-2 泵式供胶喷射成形机工作原理

1—树脂泵；2、3—助剂泵；4、5—助剂贮罐；6—树脂贮罐；7—气缸；8—缓冲器；9—混合器；10—喷枪；11—纤维切割器；12—纱团

2）压力罐式供胶喷射机（图6.2-3）　它是将树脂胶液分别装在压力罐中，靠进入罐中的气体压力，使胶液进入喷枪连续喷出。它是由两个树脂罐、管道、阀门、喷枪、纤维切割喷射器、小车及支架组成。工作时，接通压缩空气气源，使压缩空气经过气水分离器进入树脂罐、纤维切割喷射器、喷枪，使树脂和玻璃纤维连续不断地由喷枪喷出，树脂雾化，玻纤分散，混合均匀后沉落到模具上。这种喷射机是树脂在喷枪外混合，故不易堵塞喷枪嘴。

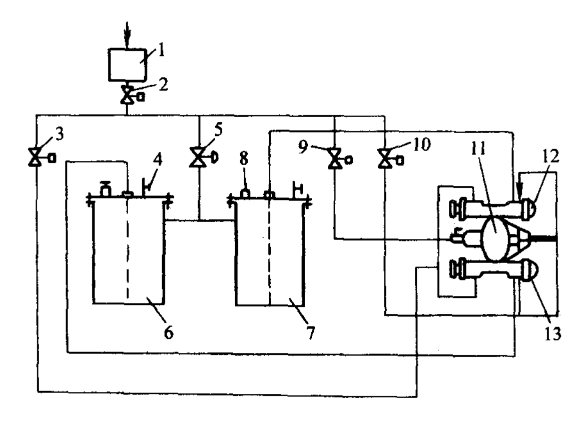


图6.2-3 双压力罐供胶式喷射成形机示意图

1—气水分离器；2—气阀门；3—调压阀；4—放气阀；5—调压阀；6、7—压力罐；8—安全阀；9、10—调压阀；11—纤维切割器；12、13—树脂喷射器

（2）辅助设备

喷射成形还需要辅助设备才能在保证产品质量的同时又保证人身和环境的安全。图6.2-4是喷射成形设备及布置示意图。

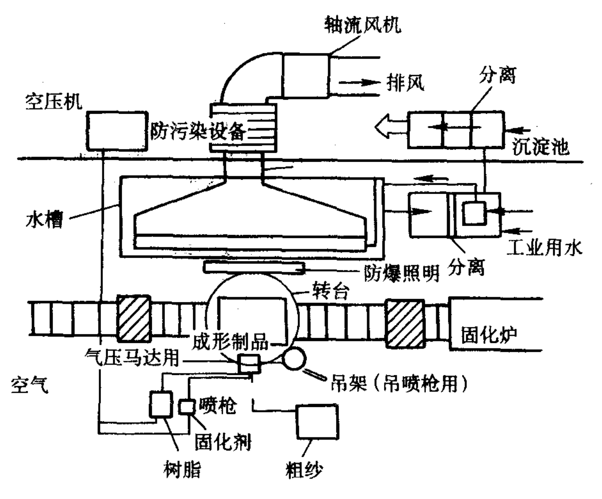
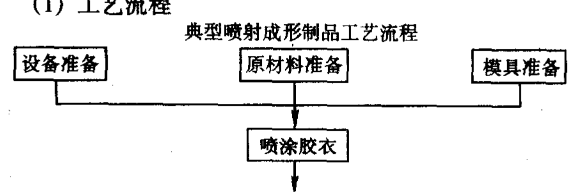


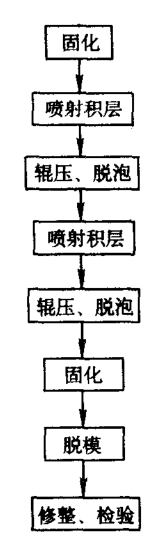
图6.2-4 喷射成形设备布置图

2.3 喷射工艺

（1）工艺流程

典型喷射成形制品工艺流程





(2) 工艺参数控制

1) 环境温度　喷射成形时的环境温度为15~35℃，而以25℃±5℃最为适宜，过高则树脂固化快，能引起系统堵塞或积层固化应力不均；过低则树脂黏度大混合不均，固化速度慢，甚至可以引起立面流胶。

2) 含胶量要求　喷射成形的含胶量约为60%。含胶量过低纤维浸胶不均，黏接不牢。

3) 树脂喷雾压力和树脂罐压力　这两个参数影响树脂的混合均匀程度和树脂的含量，喷射成形树脂含量约为60%，则喷雾压力约为0.3~0.35 MPa，而树脂罐压力在0.05 MPa左右。

4) 喷枪夹角　两种不同组分树脂在枪口外的混合程度与喷枪夹角有关。不同的夹角喷出的树脂混合交距不同。一般选用20°角。喷嘴与模具表面的距离为350~400 mm。

5) 积层次数　如果制品的结构厚度较大，必须分数次积层，一般一个单层厚度在1~3 mm以内，一层积层过厚，不易压实、除泡，并可能在立面处造成垂落。过薄则生产效率低。

6) 平整度控制　喷射成形是手持喷枪，移动喷射，移动的速度决定一次喷射的厚度，搭接程度决定积层的是否均匀。初次操作可先作简单试验，测量一次喷射后的喷射宽度和中部等厚度的范围（宽度），则两条喷射轨迹的间距 d =（宽+等厚宽）/2

综上所述，喷射成形的工艺参数归纳如下：

树脂罐压力	0.05 MPa
树脂喷雾压力	0.3~0.35 MPa
喷射口直径	3.5 mm
两树脂喷枪口夹角	20°
玻璃纤维切断长度	40 mm
玻璃纤维含量	30%~40%
喷枪口到成形面距离	300~400 mm

3　模压成形工艺

3.1　模压成形工艺定义

模压成形工艺是将一定量的模压料（粉状、粒状或纤维状等模压料）放入金属对模中，在一定温度和压力作用下，固化成形制品的一种方法。在模压成形过程中需加热和加压，使模压料塑化（或熔化）、流动充满模腔，并使树脂发生固化反应。在模压料充满模腔的流动过程中，不仅树脂流动，增强材料也要随之流动，所以模压成形工艺的成形压力较其他工艺方法高，属于高压成形。因此，它既需要能对压力进行控制的液压机，又需要高强度、高精度、耐高温的金属模具。

3.2　模压成形工艺的特点和分类

(1) 模压成形工艺的特点

模压成形工艺始于1909年，随着SMC、BMC和新型模塑料的出现，模压成形工艺发展很快，在世界各地得到广泛应用。模压成形工艺的优点主要有：①重现性好，不受操作者和外界条件的影响；②操作处理方便；③操作环境清洁、卫生，改善了劳动条件；④流动性好，可成形异形制品；⑤模压工艺对温度和压力要求不高，可变范围大，可大幅度降低设备和模具费用；⑥纤维长度40~50 mm，质量均匀性好，适宜于压制截面变化不大的大型薄壁制品；⑦所得制品表面粗糙度低，采用低收缩添加剂后，表面质量更为理想；⑧生产效率高，成形周期短，易于实现全自动机械化，生产成本相对较低。模压成形的不足之处在于模具制造复杂，投资较大，加上受压机限制，最适合于大批量生产中小型复合材料制品。

随着金属加工技术、压机制造水平及合成树脂工艺性能的不断改进和发展，压机吨位和台面尺寸不断增大，模压料的成形温度和压力也相对降低，使得模压成形制品的尺寸逐步向大型化发展，目前已能生产大型汽车部件、浴盆、整体卫生间组件等。

(2) 模压成形工艺分类

模压成形工艺按增强材料物态和模压料品种可做以下分类：

1) 纤维料模压法　将经预混或预浸的纤维状模压料，投入到金属模具内，在一定的温度和压力下成形复合材料制品。

2) 碎布料模压法　将浸过树脂胶液的玻璃纤维布或其他织物，如麻布、有机纤维布、石棉布或棉布等的边角料切成碎块，在金属模具中模压成形复合材料制品。

3) 织物模压法　将预先织成所需形状的两维或三维织物浸渍树脂胶液，然后放入金属模具中模压成形复合材料制品。

4) 层压模压法　将预浸过树脂胶液的玻璃纤维布或其他织物，裁剪成所需的形状，然后在金属模具中模压成形复合材料制品。

5) 缠绕模压法　将预浸过树脂胶液的连续纤维或布（带），通过专用缠绕机提供一定的张力和温度，缠在芯模上，再放入模具中模压成形复合材料制品。

6) BMC/DMC模压法　先用不饱和聚酯树脂、增稠剂、引发剂、交联剂、填料、内脱模剂和着色剂等混合成树脂糊浸渍短切纤维或玻璃纤维毡，得到BMC/DMC模压料，将模压料放入金属模具中，模压成形复合材料制品。

7) 片状模塑料（SMC）模压法　将定量的、揭去薄膜并按一定形状剪裁的SMC模压料放入金属对模中，在一定温度和压力作用下成形规定尺寸和形状复合材料制品。

8) 吸附预成形坯料模压法　先将玻璃纤维制成与制品结构、形状合尺寸相一致的坯料，将其放入金属对模内与液体树脂混合，模压成形复合材料制品。

9) 定向铺设模压法　将单向预浸料（纤维或无纬布）沿制品主应力方向取向铺设，模压成形复合材料制品。

3.3　模压成形工艺的发展状况

模压成形工艺是一种古老工艺技术，早在20世纪初就出现了酚醛塑料模压成形，当时主要用于生产以木粉、石棉及石英粉为填料的酚醛复合材料制品。随后，又出现了以三聚氰胺-甲醛和脲醛树脂为基体的模塑料。但上述模塑料受树脂基体固有特性的影响，无论在加工、成形还是最终制品

性能方面都存在一定的困难和不足，这些不足严重阻碍了它们的应用和发展。

20世纪50年代，首次出现了以不饱和聚酯树脂为基体的模塑料（SMC/BMC前身），这种聚酯模塑料解决了酚醛、脲醛等早期模塑料在成形、加工及制品性能方面的不足。英国首次把这种模塑料命名为聚酯料团（即DMC，Dough Molding Compounds）。DMC具有易成形、成本低、可着色、电性能好等显著优点，但随着科学技术的发展和DMC应用的不断扩大，人们发现DMC存在加料操作麻烦、力学性能低等诸多不足。人们自20世纪50年代至70年代用20多年的时间来不断改善与克服各种DMC的缺陷。70年代出现的经改进的DMC在国际上被称为块（散）状聚酯模塑料（Bulk Molding Compounds BMC）。按美国塑料工业协会（SPI）的定义，低收缩并经化学增稠的DMC称为BMC。20世纪60年代初，原联邦德国研究开发出另一种聚酯模塑料——片状模塑料（Sheet Moulding Compounds SMC），研究开发这种聚酯模塑料的动机是寻找更高效率的复合材料工艺方法。与DMC/BMC比较，SMC更适合成形大面积、结构复杂的制品，具有更高的物理力学性能。

我国的模塑料工业始于20世纪60年代初，当时重点发展酚醛模塑料，此外还有环氧/酚醛、环氧模塑料。60年代后期开始出现聚酯模塑料。1975年我国完全靠自己的力量开发出自己的SMC材料、生产设备和工艺技术。随后在1976年、1978年和1986年用国产的SMC开发成功客车、火车窗框、座椅和组合式水箱。模塑料的商业化应用在80年代中期步上正轨，并先后从国外引进多条模压生产线，开始自行开发模压设备。至今，全国共有模压专用压机200余台，模压企业逾百家。

与SMC相比，BMC在我国的发展较慢。60年代后期我国开始生产聚酯料团，但直到80年代后期这一阶段内，BMC的发展几乎陷于停顿。90年代，随着电器行业对新型高性能绝缘材料需求的增加，国内BMC的发展很快。

3.4 模压料制造技术

模压料是用合成树脂浸渍增强材料，经过烘干而成的模压制品的半成品。模压料主要由合成树脂、引发剂与促进剂、增强材料、填料、着色剂等组成。以下对一些常用的模压料的制备方法进行介绍。

（1）胶布生产技术

胶布（浸渍玻璃布）广泛应用于制造层合板材、模压及卷制管材等各种制品。用于胶布生产的玻璃布主要是各种类型的加捻布，而树脂一般为酚醛树脂、环氧树脂等。

胶布的制备过程为连续过程：将表面处理过的玻璃布以一定速度通过胶槽，使之浸渍上一定数量的树脂液体，经过烘干装置，去除挥发物质，并使部分树脂由A阶段转入B阶段（预固化），然后收卷。

浸渍胶布的质量是保证模压制品质量的关键环节。因此，选择合乎产品要求的树脂和玻璃布、合理的浸渍设备和浸渍工艺是十分重要的。

1）玻璃布的浸渍技术　浸渍技术有两种，一种为双面上胶技术，另一种为单面上胶。常用工艺为双面上胶工艺。

浸渍工艺要求为必须使玻璃布充分浸渍，以使玻璃纤维表面均匀浸渍树脂。同时，还要保证胶布达到含胶量的指标。

影响胶布质量的主要因素是胶液的浓度、黏度和浸渍时间。另外，浸渍过程中玻璃布的张力和刮胶也对浸胶有一定影响。

① 胶液浓度　胶液浓度是指树脂在溶液中的含量。浓度的大小直接影响树脂对玻璃布的渗透能力和玻璃布表面黏合的树脂量。另一方面，胶槽内胶液浓度是否均匀，也是影响胶布含胶量是否均匀的一个重要因素。

实际生产中，通过测定密度的方法来控制胶液浓度。为了保证玻璃布上胶均匀，首先应在胶槽外部配好一定浓度的胶液。

需要注意的是，胶液的浓度与密度的关系受温度的影响。所以在实际生产中，需要根据环境调节确定树脂的密度。

② 胶液的黏度　胶液的黏度直接影响到胶液对玻璃布的浸渍能力和玻璃布表面胶液的厚度。胶液的黏度过大，玻璃布不易被胶液浸透，黏度过小，则玻璃布表面挂不上胶。一般用胶液的浓度和温度来控制胶液的黏度。

③ 胶液的浸渍时间　玻璃布的浸渍时间是指玻璃布在胶液中通过的时间。浸渍时间的长短主要以玻璃布是否被胶液浸透为依据。浸渍时间一般为15～45 s范围内。增加浸渍时间对制品的性能无明显影响。浸渍时间取决于胶液的浓度、温度和胶布的含胶量。

④ 布的张力和刮胶的作用　为得到质量好的胶布，除了控制上述三个工艺参数外，还必须控制运行过程中的张力和刮胶方式。运行过程中玻璃布的张力大小，需根据玻璃布的规格和特性而定。如张力不均衡，一方面会造成上胶量不均，另一方面布进入烘箱后会出现倾斜或横向弯曲过大，使树脂的流动产生方向性。

⑤ 溶剂的选择　溶剂直接影响到胶液对玻璃布的浸透性和上胶量。当连续大量生产时，溶剂的用量大，溶剂在上胶过程中的损耗也大。因此，溶剂是浸胶工序中不可忽视的一个方面。对溶剂的一般要求为：能使树脂充分的溶解，在常温下挥发速度慢，而沸点又不能过高，在达到沸点后挥发速度要快。同时应毒性小，价格低廉。

2）胶布的干燥　玻璃布经过浸胶后，必须进行干燥处理，去除溶剂、水分及挥发物，同时使少量树脂聚合。

① 干燥设备　一般采用烘箱干燥。烘箱分为立式和卧式两种。

卧式上胶机（图6.2-5）通常适用于牵引强度差的材料。该机长度较长，占地面积大。立式上胶机（图6.2-6）一般用浸渍牵引强度好的材料。该机占地面积小，但需要较高的厂房。

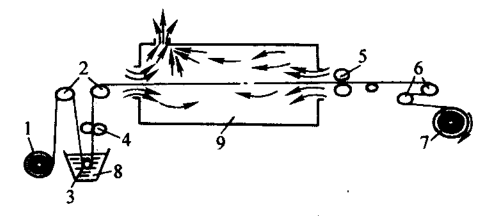


图6.2-5　卧式上胶机

1—玻璃布；2—导向辊；3—浸胶辊；4—挤胶辊；5—主动辊；6—调节辊；7—胶布；8—胶槽；9—烘箱

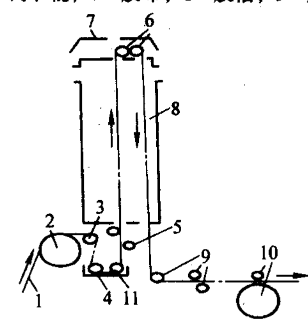


图6.2-6　立式上胶机

1—玻璃布；2—导向辊；3—导向辊；4—浸胶辊；5—刮胶辊；6—张力辊；7—抽风罩；8—烘箱；9—牵引辊；10—牵引辊；11—胶槽

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

② 干燥工艺　干燥过程包括去除玻璃布中的挥发物以及将少量树脂由A阶段转化到B阶段的过程。

a) 烘箱的温度控制　为了能够充分将胶布上的挥发性物质汽化扩散到空气中，同时使部分树脂缓慢而均匀地由A阶段转化到B阶段，烘箱中的温度应由低升到高。

卧式上胶机的烘箱内部温度大致分为三段。胶布进口为第一段，此段温度较低，通常为90~100℃；烘箱中部为第二段，是整个烘箱内温度最高的区域，通常为120~150℃；胶布出口为第三段，温度较第一段低，通常低于100℃。立式上胶机的烘箱内部温度也分为三段。胶布进口为第一段，通常为30~60℃；中部为60~80℃；顶部为85~135℃。

烘箱内的温度不宜过高，温度过高会导致树脂的聚合速率加快，这样一方面难以控制胶布指标，另一方面往往导致表面汽化过急，而使表面产生小泡，影响制品的质量。温度也不宜过低，温度过低将导致设备的生产能力降低。具体的温度高低主要由树脂体系的种类和生产过程中的实际情况而定。

b) 干燥时间　胶布的干燥时间是保证胶布质量的另外一个重要工艺参数。胶布的干燥时间取决于干燥温度、干燥过程中布面的风速、所用树脂体系的种类和胶布的流动度等。

(2) 短纤维预浸料生产技术

1) 短纤维预浸料的典型配方　根据不同的使用要求，短纤维模压料的配方也不同。几种典型配方如下：

配方1：

环氧634∶酚醛616∶64

MoS_2 为树脂总量的4%

丙酮为树脂总量的100%

纤维占模压料总量的60%

MoS_2 溶于丙酮，再倒入树脂液中，充分搅拌再进行浸胶。

配方2：

环氧648树脂

NA酸酐加入量为树脂质量的80%

二甲基苯胺加入量为树脂质量的1%

丙酮加入量为树脂质量的100%

纤维占模压料总量的60%

树脂加热升温到130℃后，加入NA酸酐充分搅拌，当温度回升到120℃时滴加二甲基苯胺，并在120~130℃下反应6 min后倒入丙酮，充分搅拌，冷却后待用。

配方3：

酚醛616树脂

KH-550加入量为纯树脂质量的1%

酒精加入量使树脂百分浓度为50%±3%

纤维占模压料总量的60%

KH-550用迁移法直接加入树脂中充分搅拌待用。

配方4：

镁酚醛树脂

油溶黑（颜料）加入量为树脂量的4%~5%

酒精加入量使树脂溶液相对密度在1.0范围内

纤维占模压料总量的55%~60%

先将油溶黑溶于酒精，再倒入树脂液中。

配方5：

镁酚醛树脂

聚乙烯醇缩丁醛加入量为镁酚醛树脂（固）的100%

酒精加入量使树脂溶液相对密度在1.0范围内

油酸加入量为酚醛树脂的2%~2.5%

纤维占模压料总量的60%

聚乙烯醇缩丁醛溶于酒精中，再混入镁酚醛树脂液中。

2) 短纤维预浸料的制备　短纤维预浸料的制备一般有三种：预混法、预浸法和浸毡法。其中前两种又可根据具体要求条件的不同分为手工法和机械法。本文对上述三种方法进行简要介绍。

① 预混法

a) 手工预混法　这种方法不需用任何特殊设备，操作简单，易适应要求的变化，多用于小型研制用料的制备。对于一些特殊材料如高硅氧，一般情况下只用手工操作，而不采用机械混合。这是因为高硅氧纤维十分脆弱，在强力的机械混合下，其强度的损失极大。在手工预混法批量生产模压料时，也可和机械撕松过程相配合。以下以氨酚醛—玻璃纤维—KH-550模压料的手工制备为例，说明手工预混法的工艺过程。

其操作顺序是：

ⅰ）将玻璃纤维剪切成15~30 mm长的短切纤维；

ⅱ）用热处理法除去玻璃纤维表面之石蜡乳剂型浸润剂，使其残油量<0.3%；

ⅲ）将氨酚醛树脂配成（50±3)%的工业酒精溶液，按比例（纯树脂重量的1%）滴入KH550，搅拌均匀后待用；

ⅳ）将配好的树脂溶液按纤维树脂∶=60∶40（质量）之比例准确称量，并与短切纤维用手工均匀混合；

ⅴ）用手工撕松混合料，并均匀铺放于钢丝网屏上；

ⅵ）在（80±1)℃的条件下，烘干50 min；

ⅶ）经烘干的预混料放在塑料袋中封存待用。

b) 批机械预混法　这一方法所用的主要设备有捏合机和撕松机。捏合机的作用是将树脂系统与纤维系统充分混合均匀。混合桨一般都采用Z桨式结构。在捏合过程中主要控制捏合时间和树脂系统的黏度这两个主要参数，有时在混料室结构中装有加冷热水的夹套，以实现混合温度的控制。混合时间愈长，纤维强度损失愈大，在有些树脂系统中，过长的捏合时间还会导致明显的热效应产生。混合时间过短，树脂与纤维混合不均匀。树脂黏度控制不当，也影响树脂对纤维的均匀浸润及渗透速度，而且也会对纤维强度带来一定的影响。图6.2-7是捏合机的结构示意图。

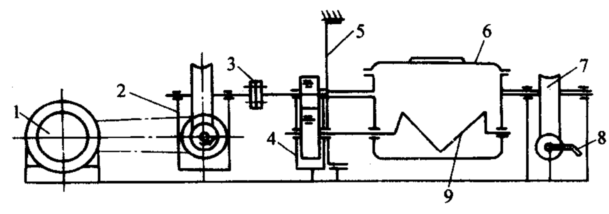


图6.2-7　捏合机结构示意图

1—电机；2—减速箱；3—连轴；4—三齿轮同步传动箱；5—滑动齿圈；6—混料箱；7—窝轮；8—手动窝杆；9—混料桨

撕松机的主要作用是将捏合后的成团物料进行蓬松。撕松机主要由进料辊和一对撕松辊组成如图6.2-8所示。通过撕松辊的反向运动将送入的料团撕松。

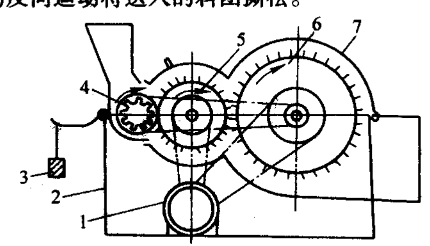


图6.2-8　撕松机结构示意图

1—电动机；2—机体；3—配重；4—进料辊；5、6—撕料辊；7—罩体

以下以镁酚醛—短玻璃纤维（开刀丝）模压料为例说明机械混合法的工艺过程，其操作程序是：

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

ⅰ）玻璃纤维疏松后，在180℃下处理40 min；

ⅱ）将烘后的纤维切成30～50 mm的短切纤维；

ⅲ）用工业酒精调配树脂黏度，控制相对密度1.0左右；

ⅳ）按纤维:树脂＝5545（质量比）的比例准确称量树脂和纤维，并将树脂溶液和短切纤维加人捏合机中充分混合，至无白丝裸露为止；

ⅴ）捏合后的预混料，逐渐加入撕松机中撕松；

ⅵ）将撕松后的预混料均匀铺放在清洁的金属网屏上，铺层不宜过厚；

ⅶ）预混料经晾置后，在80℃的烘房中烘干20～30 min；

ⅷ）将烘干后的模压料，放人塑料袋中封存待用。

c）连续预混法 镁酚醛型短切玻璃纤维模压料的连续生产工艺流程，如图6.2-9所示。

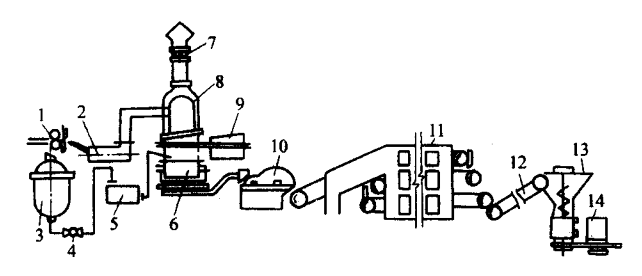


图6.2-9 镁酚醛型短切玻璃纤维模压料连续生产工艺流程

1—冲床式切丝机；2—蓬松机；3—胶液釜；4—齿轮输送泵；5—自动计量系统；6—捏合机；7—排风器；8—风丝分离器；9—移动式风罩；10—撕松机；11—履带式烘干炉；12—皮带运输机；13—旋转式出料器；14—装料桶

混料过程的操作程序是：

将胶液用齿轮泵从釜内打人重量计量器，计量后放人捏合机内。把风丝分离器活动罩移至捏合机上，使捏合机与风丝分离器连通。启动风丝分离器上排风器、蓬松机及切丝机。计量过的玻璃纤维在切丝机上切断，由蓬松机把玻璃纤维逐渐送入捏合机，约2～3 min后开动捏合机进行捏合，待切丝完毕即停切丝机、蓬松机，倒开风丝分离器上的排风器片刻，使附在风丝分离器网上的玻璃纤维下落后，再顺开排风器，移开活动罩，采用正转与反转的方法继续捏合6～8 min。开动捏合机升降阀使其倾斜70°～80°出料，料经撕松后由人工均匀地将料摊放在输送带上，进入烘干炉预烘和烘干。一般烘干条件是：

预烘工艺 90～105℃（上层）15～25 min

烘干工艺 100～120℃（中层）15 min

80～90℃（下层）15 min

各层密度一般为2.6 kg/m³，干后的模压料由皮带运输机送入料斗，由螺旋式装料机包装入袋。

在模压料连续生产工艺所用的主要设备中，捏合机与撕松机结构与批预混法中所有的设备基本相同，而切割－蓬松系统和装料系统是其独有的（图6.2-10），切割－蓬松系统由冲床式切丝机、卧式蓬松机和风丝分离器三部分组成。当蓬松机工作时，传动轴上的风机叶片4就产生一定风压，使蓬松机进料口6形成一个负压，经切丝机1切断的玻璃纤维就被吸人蓬松机内，并在传动齿、离心力和风力的作用下分散蓬松。蓬松机不断工作产生风压把蓬松的玻璃纤维吹出蓬松机，经过风管8进人风丝分离器。蓬松的玻璃纤维进入分离器后，粉尘通过分离器丝网10由排风机11抽出。由于排风机排风量和蓬松机产生的风量基本相平衡，因而在整个分离器系统中形成常压，玻璃纤维靠自重，通过移动风斗12沉降在捏合机14内。然后在捏合机内与胶液混合均匀，完成切割－蓬松浸胶过程。

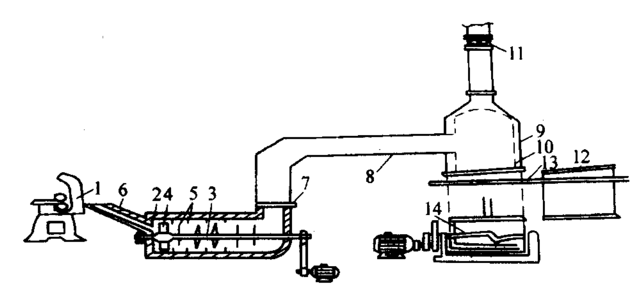


图6.2-10 切割－蓬松系统和装料系统

1—冲床式切丝机；2—蓬松机外壳；3—传动轴；4—风叶片；5—齿；6—进料口；7—出料口；8—风管；9—风丝分离器外壳；10—分离器铁丝网；11—排风机；12—移动风斗；13—轨道；14—捏合机

短纤维模压料的连续化生产系统所用设备简单、效率高、制造方便、产品质量高，劳动强度低。由于整个工艺过程是在一封闭系统内进行，从而大大改善了劳动条件和环境。但在操作过程中，对每一步骤都必须严格控制与细心管理，以防止局部故障而造成生产线的停顿。

② 预浸法 预浸法除手工预浸法之外，一般都采用连续无捻粗纱。由于在备料过程中，纤维不像在预混法那样受到捏合和蓬松、撕松过程的强力搅动，因而纤维的原始强度不会有严重的损失，而且这种方法制成的预浸料体积小，使用方便，纤维取向性好，便于定向铺设压制成形。该法的机械化程度较高，操作简单，劳动强度小，设备简单，便于制造，可连续化生产；但日产量比预混法小，而且只适用于连续纤维制品（如无捻粗纱）。为了有利于树脂对纤维束的快速渗透和纤维束之间在成形时的互溶性，对粗纱制品有特殊的要求，并且结带性要小。预浸法分手工预浸法和机械预浸法两种类型。

a）手工预浸法 以环氧酚醛－玻璃纤维模压料的手工预浸法为例，操作程序是：按环氧:酚醛为6:4的质量比，分别称量树脂后进行混合，并用丙酮稀释树脂，使树脂溶液的相对密度在1.00～1.025范围内；将纤维剪切成定长纤维（一般为600～800 mm左右），并进行分束；按树脂:纤维＝40:60（质量比）分别称重，并将纤维在树脂胶液中预浸渍，然后使经浸渍的纤维在一对简易刮胶辊之间，人工牵引；在预浸过程中，需经常调节树脂溶液的黏度，并保证按比例称量的纤维和树脂同时耗尽；预浸料在80℃烘箱中烘干20～40 min；将烘干的预浸料剪切成所需长度，并在塑料袋中封存，或在使用前取出预浸料再进行切割；

b）机械预浸法 该法所采用的设备有纤维预浸渍机和预浸料切割机。预浸渍机的结构示意图见图6.2-11。玻璃纤维预浸料的工艺流程是：纤维从纱架导出，经集束环进胶槽浸渍；纤维经树脂浸渍后，通过刮胶辊进人第1、2级烘箱烘干经烘干的预混料由牵引辊引出；采用冲床式物料切割机

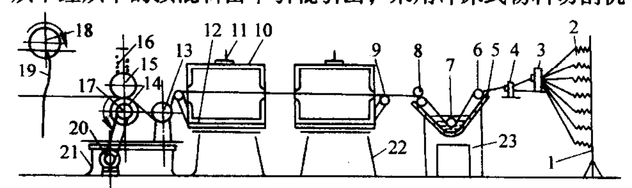


图6.2-11 预浸渍机的结构示意图

1—纱架；2—纱筒；3—瓷扣1（集束环）；4—瓷扣2（集束环）；5—浸胶槽；6—张力辊；7—浸胶辊；8—刮胶辊；9—张力轮；10—烘箱；11—温度控制仪；12—电热管；13—牵引张力辊；14—牵引机主动辊；15—压力辊；16—压力辊调整器；17—牵引机链轮；18—切割机偏心轮；19—切割刀具；20—电动机；21—切割机支架；22—烘箱支架；23—浸胶机支架

切割引出的浸料。整个过程中，需要控制的主要参数有树脂溶液密度，烘干箱各级温度及牵引速度等。

③ 浸毡法　浸毡法的工艺过程大体上和预浸法相同，所用的浸毡机结构原理也和预浸机大体相同。所不同的仅是浸毡法先将短切玻璃纤维均匀地铺洒在玻璃底布上，再用玻璃面布覆盖，然后使夹层浸胶、烘干，即得成品。其简要工艺流程如下：按环氧：酚醛为65:35的质量比准确称量并混合均匀，用甲苯/酒精来调节胶液黏度，配好的胶液倒入浸毡机胶槽内；把经短切并蓬松的玻璃纤维均匀撒在玻璃底布(0.1 mm×900 mm)上，短纱密度为800 g/m，然后用同样规格的玻璃面布覆盖；玻璃布夹层进入卧式浸毡机的胶槽进行浸渍。浸渍时间约为40 s；经浸渍后的夹层毡进入烘干炉烘干。烘干条件是先在130℃下烘干20～25 min，再于115～120℃下烘20 min左右，即得制品。

3）短纤维预浸料制备过程中的主要控制的因素

在不同的预浸料工艺方法中，所需控制的参数都有所不同，而且由于预浸料工艺的复杂程度各不相同，因而很难对每一预浸料工艺法的每步过程的每一控制因素做详细讨论，因而在此仅提出几个主要的因素加以简要的讨论。

① 树脂溶液的黏度　在配制树脂溶液时，除了正确的配料计算和称量外，为使树脂能在纤维间均匀快速地渗透与附着，一般需在树脂中加入适量的溶剂来调节树脂溶液的黏度。这一点无论在预混法、预浸法和浸毡法中都是十分重要的。树脂溶液黏度的降低，有利于树脂对纤维的渗透和减少纤维强度的损失。但若黏度过低，在预混过程中反而会导致纤维的离析，影响树脂对纤维的附着，从而影响模压料质量指标的控制。由于黏度与相对密度有一定的关系，黏度的测定又不如相对密度的测定简单易行，因此，在生产过程中，往往用相对密度作为黏度的控制指标，如酚醛预混料中，树脂溶液的相对密度控制在1.00～1.025范围。

② 纤维的短切长度　在用预混法生产模压料时，玻璃纤维不应切得过长，否则会导致物料缠结，不易撕松和烘干。但也不宜过短，过短会引起模压制品力学性能下降。通常，采用机械预混法时纤维切割长度为30 mm±5 mm，采用手工预混法时纤维切割长度为40 mm±5 mm。

③ 浸渍时间　在确保纤维均匀渗透的情况下，浸渍时间应尽可能缩短。尤其在预混料制备过程中，过长的捏合时间会损失纤维的原始强度，溶剂过多的挥发也会增加撕松工序的困难。

④ 烘干条件　模压料烘干的目的主要是去除溶剂等挥发分，使树脂部分由A阶向B阶转化。因此烘干条件直接影响模压料的质量优劣，而烘干温度的确定主要取决于模压料的类别，更确切地说是取决于所用树脂的固化性能。在预混料烘干时，料层要铺放均匀，且料层不宜过厚。

⑤ 其他　在预浸料制备过程中，除了控制上述几个主要因素外还需注意刮胶辊的位置，捏合机桨叶的型式，桨叶与捏合器壁的间隙，撕松机的结构，速度，牵引速度及纤维张力等因素，以确保其质量的有效控制。

(3) SMC、BMC、ZMC、XMC、HMC、TMC生产技术

1）SMC生产技术　SMC生产工艺流程和SMC机组如图6.2-12所示。工艺流程主要包括树脂糊制备、上糊、浸渍、稠化等过程。其中，树脂糊的制备方法有3种。

a）批混合法　此法是把增稠剂以外的各种材料按比例加入反应釜中，以一种糊状混合物的形式使用。在上SMC机组前加入增稠剂。增稠剂加入后，通常在30 min内使用完。

b）批混合/连续混合法　该工艺的特点是用两个混料釜系统混合。一个装不饱和聚酯树脂、低收缩添加剂、引发剂、脱模剂和填料，另外一个釜里装载体树脂、着色剂、增稠剂。生产时，用计量泵通过混合器进行混合。

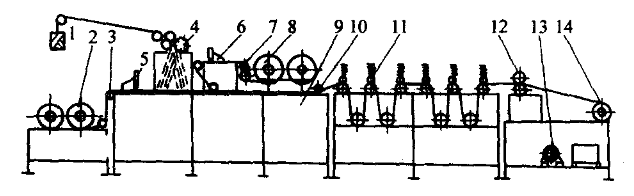


图6.2-12　SMC机组示意图

1—无捻粗纱；2—下薄膜；3—展平辊；4—切割器；5—下刮糊板；6—上刮糊板；7—展平辊；8—上薄膜；9—机架；10—导向辊；11—浸渍辊；12—牵引辊；13—传动装置；14—收卷装置

c）连续混合法　配方中的所有液体或固体的计量、运输、混合全部实现机械机械化和自动化。此系统装置投资费用大，适合连续大批量生产。

① 浸渍过程　浸渍过程的目的是使树脂浸透纤维、驱赶气泡、使片材压紧。为此，SMC机组中排列了各种类型的辊（光辊、槽辊、穿刺辊及螺旋辊等）。当片材从这些辊的上部、下部及周围经过时，因受到弯曲延伸作用而实现浸渍。

② 增稠过程与存放过程　当SMC片材收卷完成后，一般要经过一定的增稠时间后才能使用。如SMC片材在室温下存放，大约需要1～2周。在40℃稠化需要48 h或72 h。目前也有在SMC机组上增设增稠区域或采用一些新型的增稠剂，SMC制备成片材后即可进行压制。

片材的储存期与储存状态和条件有关。环境温度对SMC片材的储存期有明显的影响。以英国的SCOTT BARD公司生产的片材为例，它在15℃以下的储存期为3个月；在2～3℃的储存期为6个月。片材的储存期也与配方有关。如配方中加入阻聚剂，储存期就会长一些。

2）BMC生产技术　在捏合机中，各部分的混合分两步进行。首先将树脂、颜料、引发剂及填料充分混合，然后加入增强材料。在增强材料加入之前，混合时间不能太长，混合强度不能太大。而加入增强材料后，混合时间仅需要保证其均匀分布即可。

典型的混合程序如下：

a）在同一容器中，将引发剂和氧化镁加入已经混合好的树脂中搅拌10 min；

b）将填料加入容器中，搅拌10 min；

c）加入增强材料后捏合5 min；

d）挤压或按需要保持松散状态；

e）增稠24 h后可以使用。

混料工艺中的影响因素如下。

混料工艺的影响因素很多。如树脂糊体系的组成和黏度、增强材料的类型和长度、混合器类型、混合工序、混合温度、混合时间等均可影响到混料工艺。

① 树脂体系的黏度　树脂体系的黏度应控制在一定范围内，以使其对增强材料的离析倾向的影响最小。就成形过程而言，为防止因某一种组分优先流动而导致产品产生孔穴和不均匀现象，树脂糊体系应具有较高的黏度。但是对混合过程而言，过高的黏度会造成制品的浸渍效果变差，影响其力学性能。

② 增强材料　常用的增强材料为玻璃纤维增强材料。玻璃纤维具有较高的机械强度和低的吸水率，但是在混合过程中容易产生纤维离析的现象。为减少此种倾向，混合器的浆－壁间隙至少不低于6.4 mm。

③ 纤维的类型对制品的性能也具有很大的影响。高集束性纤维在混合过程中保持高的集束性，并且制备的预混料的拉伸强度尤其是熔接痕处的拉伸强度比普通纤维提高50%。中集束性纤维在混合过程中的损伤少，但制品的成形工艺性能及表面性能差。

④ 混合温度 热混合可以改善混合工艺，提高制品强度。在热混合过程中，所有的组分都是温热的。树脂和填料的温度在49～54℃。玻璃纤维的预热温度为66℃，并且少量分批加入混合器中。这样制备的预混料与室温混合的预混料相比，弯曲强度、压缩强度、弯曲模量、拉伸强度都有一定程度的提高。同时，制品的表面质量得到了提高。

⑤ 混合时间 混合时间对制品的力学性能有明显的影响。增加混合时间将会降低制品的力学性能。如对纤维含量为35%的高集束纤维进行热分散时，混合时间由5 min延长到8 min、13 min、30 min时，制品的弯曲强度分别从原来的113 MPa降低到113 MPa、83.3 MPa、65 MPa。

⑥ 加料顺序 混合时各组分的加入顺序和每次加料后的混合时间非常重要。加料不能太快以免混合不均匀，也不能太慢，以免引起纤维和材料的破坏，从而降低材料的强度。混合也不能过早的停止，以免混合物中存在未浸渍的纤维，从而影响制品的表面质量。玻璃纤维一般在其他成分混合好后才均匀而缓慢的加入，而不是同时加入混合器中。较好的方法是采用机械供给器，使玻璃纤维均匀地分布在混合器的整个区域内。

3）ZMC生产工艺 ZMC工艺是法国圣哥本（SAINT-GOBAIN）公司发明的一种新型工艺。它通过设计适当的模具，新的注射成形机械和开发新型模塑料来获得具有高的生产速度且性能接近SMC模压料的制品。在此主要从模塑料方面进行ZMC的生产工艺介绍。

ZMC注射机结构见图6.2-13。图中6.2-13b、c为图6.2-13a的工作过程。

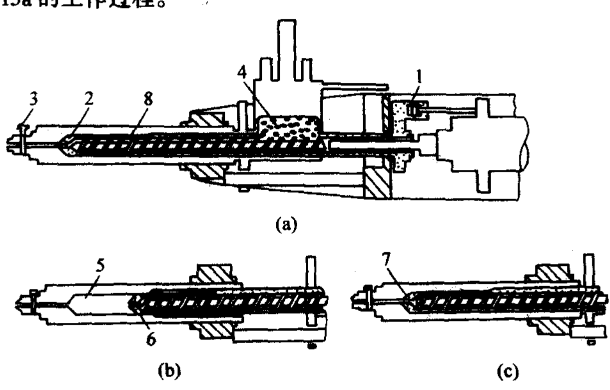


图6.2-13 ZMC注射机的工作原理

1—气缸；2—储料室；3—注射口；4—供料室；5—注射室；6—内料筒；7—阀座；8—螺杆

从图6.2-13给出的ZMC注射机的工作原理图可知它的工作原理如气缸1动作后，控制螺杆8沿内料筒6轴向移动，当螺杆转向注射室5供料时，螺杆后移，前端离开内料筒储料空间一段距离，使物内料筒6、螺杆8后退时通过储料室进入注射室5。注射时，气缸使螺杆能隔断储料室2，以防止物料倒流进入供料室4。螺杆喂料后，通向模具的注射口3受信号控制自动开启，这时注射开始，注的物料随螺杆推进，由内料筒直接将物料注入模具，这时，内料作用相当于注射机的柱塞。注射完成后，内料筒与阀座7接触，螺上运动，保持密封。这时模具处于保压状态，同时避免物料倒流及物料倒流引起玻璃纤维损伤。物料由料斗进入供料室4，供料室速度应与螺杆的旋转喂料速度相协调，以确保向螺杆输入的料量与向注射室输出的料量一致，即输入率与输出率之比为1，因而既避免了螺杆空转损坏纤维，又取得了精确计量供料的效果。

4）XMC生产工艺 XMC为美国PPG公司发明的高强SMC，XMC沿纤维方向的强度是SMC的5～8倍。XMC的纤维含量为70%左右。树脂中不含填料。XMC选用的纱为连续粗纱，纤维按照X型交叉排列，所以XMC是各向异性材料。

① 典型配方 XMC的典型配方见表6.2-6。

表6.2-6 XMC的典型配方

材料	质量份数	材料	质量份数
聚酯树脂1	45	苯乙烯	10
聚酯树脂2	45	内脱模剂	0.5
TBPB	1	玻璃纤维	247

② XMC的制备 制备XMC时，先将玻璃纤维粗纱用已经加入增稠剂但没有增稠的树脂体系中浸渍，控制含胶量在30%左右。然后在缠绕机上按照设计的线形将已经浸渍的玻璃纤维缠绕在芯轴上。缠绕完成后，用聚乙烯薄膜将其包好，从芯轴上剪下来。然后，按照SMC生产的工艺方法进行增稠、压制。

5）HMC生产工艺 HMC为美国PPG公司率先发明的高强SMC。HMC的各向同性强度是SMC的两倍。HMC与SMC相比的不同之处在于HMC的纤维含量高达65%以上。不饱和聚酯树脂的含量为35%左右，不含填料。

① 典型配方 HMC所用的纤维和树脂的选择，一般比SMC要求严格一些，不但要考虑性能要求，同时要考虑工艺的可能性。在树脂糊粘度较大的时候，纤维的浸渍性能非常重要。

通常所用的HMC都不加填料，典型配方见表6.2-7。

表6.2-7 HMC的典型配方

材料	质量份数	材料	质量份数
聚酯树脂	100	增稠剂	4.5
内脱模剂	1	水	0.25
TBPB	1	玻璃纤维（25 mm）	198

HMC成形时最重要的工艺性是要求玻璃纤维有良好的浸润性，并应同时考虑纱的几何形状、单丝直径、浸润剂类型，使纤维的表面与树脂具有良好的相容性。

② HMC生产技术 HMC的制备技术和SMC一样，可以在SMC机组上制备HMC。应注意的是SMC机组上应设定适合低黏度树脂糊的压实辊。生产过程中，浸渍辊的压力要适当。前几个辊的压力要小，以免树脂糊流失，后几道辊的压力要大，保证纤维能够被完全浸透。然后，按照SMC生产的工艺方法进行增稠、压制。

6）TMC生产工艺 TMC是1976年由日本武田医药株式会社在传统的SMC、BMC基础上研究成功的一种适应性强的模塑料。TMC的生产特点是：生产效率高，薄膜用量小，机械为立式，占地少。TMC中的玻璃纤维为三维空间分布，厚制品强度较好，具有SMC、BMC的物料特点和成形特点。

① 典型配方 TMC的配方与SMC、BMC基本相同。用表中配方制备的TMC从工艺上改进了SMC、BMC的一些不足。这种配方的优点是流动性能好，制品充模后的末端强度较高，生产成本低，制品收缩率低，改进了配方的阻燃性能、电性能、耐磨性能。

② TMC生产技术 TMC生产技术是在SMC基础上加以改进的新工艺。TMC的制备工艺如图6.2-14所示：

玻璃纤维粗纱由切割辊定长切割，通过料斗下部的挡板落到浸渍辊上，树脂糊通过计量泵送到浸渍辊的表面，使树脂与纤维在浸渍辊上混合，并被两个快速反向转动的棍子捏合。两辊的间隙直接影响纤维的浸渍效果。一般在捏合后，

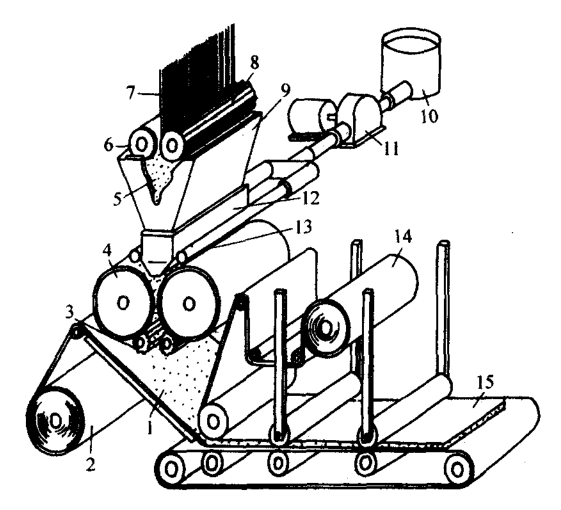


图 6.2-14　TMC 制备工艺流程

1—混合料；2、14—PE 薄膜；3—刮辊；4—预浸渍辊；
5—短切纤维；6—橡胶辊；7—纤维；8—切割辊；9—料斗；
10—树脂混合罐；11—计量泵；12—挡板；13—树脂糊；15—产品

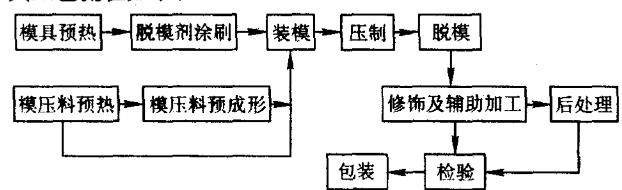
纤维已经被浸透。工艺要求纤维的长度为 6～50 mm。浸渍纤维与树脂的比例由浸渍辊转速控制。预浸纤维离开浸渍辊的捏合区域后，由离浸渍辊很近的均匀转动的两个刮辊刮下。刮辊直径为 100 mm，高速转动产生离心力，把混合料放到下面的薄膜上。混合料随薄膜移动，并由另外一薄膜覆盖上，然后进入压实区域，压平后成为片材。薄膜的运行速度控制 TMC 的厚度，TMC 较 SMC 厚得多，一般为 2～50 mm，不易收卷，因此，在机器的末端将 TMC 按照一定长度切断，包装成箱。TMC 生产设备面积很小，因此，大大减少了苯乙烯的挥发。

3.5　压制工艺

(1) 压制工艺简介

模压成形是将一定量的模压料加入预热的压模内，经加热加压固化成形塑料制品的方法。其基本过程是：将一定量经一定预处理的模压料放入预热的模具内，施加较高的压力使模压料填充模腔。在一定的压力和温度下使模压料逐渐固化，然后将制品从模具内取出，再进行必要的辅助加工即得产品。

模压成形工艺主要分为压制前的准备和压制两个阶段，其工艺流程如下：



1) 压制前的准备

① 装料量的计算　在模压成形工艺中，对于不同尺寸的模压制品要进行装料量的估算，以保证制品几何尺寸的精确，防止物料不足造成废品，或者物料损失过多而浪费材料。常用的估算方法有：a) 形状、尺寸简单估算法，将复杂形状的制品简化成一系列简单的标准形状，进行装料量的估算；b) 密度比较法，对比模压制品及相应制品的密度，已知相应制品的重量，即可估算出模压制品的装料量；c) 注型比较法，在模压制品模具中，用树脂、石蜡等注型材料注成产品，再按注型材料的密度、重量及制品的密度求出制品的装料量。

② 脱模剂的涂刷　在模压成形工艺中，除使用内脱模剂外，还在模具型腔表面上涂刷外脱模剂，常用的有油酸、石蜡、硬脂酸、硬脂酸锌、有机硅油、硅酯和硅橡胶等。所涂刷的脱模剂在满足脱模要求的前提下，用量尽量少些，涂刷要均匀。一般情况下，酚醛型模压料多用有机油、油酸、硬脂酸等脱模剂，环氧或环氧酚醛型模压料多用硅酯和有机硅油脱模剂，聚酯型模压料多用硬脂酸锌、硅酯等脱模剂。

③ 预压　将松散的粉状或纤维状的模压料预先用冷压法压成重量一定、形状规整的密实体。采用预压作业可提高生产效率、改善劳动条件，有利于产品质量的提高。

④ 预热　在压制前将模压料加热，去除水分和其他挥发分，可以提高固化速率，缩短压制周期；增进制品固化的均匀性，提高制品的物理力学性能；提高模压料的流动性。

⑤ 表压值的计算　在模压工艺中，首先要根据制品所要求的成形压力，计算出压机的表压值。成形压力是指制品水平投影面上单位面积所承受的压力。它和表压值之间存在一函数关系：

$$T = \frac{S f_1 f_2}{f_{表}}$$

式中，$f_{表}$ 为成形压力，即表压，MPa；f_1 为制品要求的单位压力，MPa；f_2 为压机额定表压，MPa；S 为制品水平投影面积，cm^2；T 为压机吨位，N。

在模压成形工艺中，成形压力的大小决定于模压料的品种和制品结构的复杂程度，成形压力是选择压机吨位的依据。

2) 压制工艺

① 装料和装模　往模具中加入制品所需用的模压料过程称为装料，装料量按估算结果，经试压后确定。装模应遵循下列原则：物料流动路程最短；物料铺设应均匀；对于狭小流道和死角，应预先进行料的铺设。

② 模压温度制度　模压温度制度主要包括装模温度、升温速率、成形温度和保温时间的选择。

a) 装模温度　装模温度是指将物料放入模腔时模具的温度，它主要取决于物料的品种和模压料的质量指标。一般地，模压料挥发分含量高，不溶性树脂含量低时，装模温度较低。反之，要适当提高装模温度。制品结构复杂及大型制品装模温度一般宜在室温～90℃范围内。

b) 升温速率　指由装模温度到最高压制温度地升温速率。对快速模压工艺，装模温度即为压制温度，不存在升温速率问题。而慢速模压工艺，根据模压料种类的不同，宜慎重选择升温的速率。由于模压料本身导热性差，升温过快，在制品中易造成内外固化不均匀而产生内应力，影响制品强度。升温过慢又降低生产效率。

c) 成形温度　树脂在固化过程中会放出或吸收一定的热量，根据放热量可判断树脂缩聚反应的程度，从而为确定成形温度提供依据。一般情况下，先取一个稍大于树脂固化温度的温度范围，再通过工艺——性能试验选择合理的成形温度。成形温度与模压料的品种有很大关系。成形温度过高，树脂反应速度过快，物料流动性降低过快，常出现早期局部固化，无法充满模腔。温度过低，制品保温时间不足，则会出现固化不完全等缺陷。

d) 保温时间　指在成形压力和成形温度下保温的时间，其作用是使制品固化完全和消除内应力。保温时间的长短取决于模压料的品种、成形温度的高低和制品的结构尺寸和性能。

e) 降温　在慢速成形中，保温结束后要在一定压力下逐渐降温，模具温度降至 60℃以下时，方可进行脱模操作。降温方式有自然冷却和强制降温两种。快速压制工艺可不采用降温操作，待保温结束后即可在成形温度下脱模，取出制品。

③ 压力制度　压力制度包括成形压力、合模速度、加压时机、放气等。

a）成形压力　成形压力是指制品水平投影面积上所承受的压力。它的作用是克服物料中挥发物产生的蒸气压，避免制品产生气泡、分层、结构松散等缺陷，同时也可增加物料的流动性，便于物料充满模具型腔的各个角落，使制品结构密实，机械强度提高。成形压力的选择取决于两个方面的因素：a）模压料的种类及质量指标，如酚醛模压料的成形压力一般为 30 ~ 50 MPa，环氧酚醛模压料的成形压力为 5 ~ 30 MPa，聚酯型模压料的成形压力为 0.7 ~ 10 MPa。b）制品结构形状尺寸。对于结构复杂，壁厚较厚的制品，其成形压力要适当增加。外观性能及平滑度要求高的制品一般也选择较高的成形压力。

b）合模速度　装模后，上下模闭合的过程称为合模。上模下行要快，但在与模压料将接触时，其速度要放慢。下行快，有利于操作和提高效率；合模要慢，有利于模内气体的充分排除，减少气泡、砂眼等缺陷的产生。

c）加压时机　合模后，在一定时间、一定温度条件下适宜的加压操作。加压时机的选择对制品的质量有很大的影响。加压过早，树脂反应程度低，分子质量小，黏度低在压力下易流失，在制品中产生树脂集聚或局部纤维裸露。加压过迟，树脂反应程度高，黏度大，物料流动性差，难以充满模腔，形成废品。通常，快速成形不存在加压时机的选择。

d）卸压排气　将物料中残余的挥发物、固化反应放出的低分子化合物及带入物料的空气排除过程称为排气。其目的是为了保证制品的密实性，避免制品产生气泡、分层现象。

④ 制品后处理　制品后处理是指将已脱模的制品在较高温度下进一步加热固化一段时间，其目的是保证树脂的完全固化，提高制品尺寸稳定性和电性能，消除制品中的内应力，减少制品变形。有时也可根据实际情况，采用冷模方法，矫正产品变形，防止翘曲和收缩。

⑤ 修饰及辅助加工　在模压制品定型出模后，为满足制品设计要求还应建立毛边打磨和辅助加工工序。毛边打磨是去除制品成形时在边缘部位的毛刺飞边，打磨时一定要注意方法和方向，否则，很有可能把与毛边相连的局部打磨掉。

对于一些结构复杂的产品，往往还需进行机械加工来满足设计要求。模压制品对机加工是很敏感的。如加工不当，很容易产生破裂、分层。

（2）典型模压工艺

典型模压工艺一般可分为快速成形和慢速成形工艺。选定何种工艺主要取决于模压料类型，此外还应考虑生产效率及制品结构、尺寸性能要求等。快速成形和慢速成形工艺分别见表 6.2-8，表 6.2-9。

表 6.2-8　快速成形工艺

工艺参数 / 模压料	预热		模压		
	温度/℃	时间/min	成形温度/℃	成形压力/MPa	保温时间/min·mm^{-1}
玻纤-改性酚醛料（FX-501）			155 ± 5	44 ± 5	1 ~ 1.5
玻纤-改性酚醛料（FX-502）	90 ± 5	2 ~ 5	150 ± 5	34 ± 5	1 ~ 1.5
玻纤-镁酚醛料			145 ± 5	9.8 ~ 14.7	0.3 ~ 1.0
SMC			135 ~ 150	29 ~ 39	1.0

表 6.2-9　慢速成形工艺

模压料 / 工艺参数	616 酚醛预浸料	环氧酚醛模压料	F－46＋NA 层压模压料（在 100℃烘干 5 ~ 15 min）
装模温度/℃	80 ~ 90	60 ~ 80	65 ~ 75
加压时机	合模后 30 ~ 90 min，在 105℃ ± 2℃下一次加全压	合模后 20 ~ 120 min，在 90℃ ~ 105℃下一次加全压	合模后即加全压
成形压力/MPa	29 ~ 39	15 ~ 29	10 ~ 29
升温速度	10 ~ 30℃/h	10 ~ 30℃/h	150℃前为 36 ~ 42℃/h 150℃后为 25 ~ 36℃/h
成形温度/℃	175 ± 5	170 ± 5	230
保温时间	2 ~ 5 min/mm	3 ~ 5 min/mm	150℃保温 1 h，230℃按 15 ~ 30 min 保温
降温方式	强制降温	强制降温	强制降温
脱模温度/℃	< 60	< 60	< 90
脱模剂	硬脂酸	硅脂	硅脂 10% 甲苯溶液

（3）常见制品缺陷分析

模压制品常见缺陷分析见表 6.2-10。

3.6　压机和模具

（1）压机

典型成形工艺对压机的基本要求如下。

1）压机吨位　在选择成形 BMC 制品压机时，应按照制品最少承受 7 MPa 的单位压力来选择压机的最小吨位。而对于模压料需横向流动的偏心制品或深度尺寸大的制品，压机吨位可以按照制品投影面积承受高达 21 ~ 28 MPa 的单位压力来计算压机吨位。

2）压机行程　压机行程是指压机活动横梁可移动的最大距离。压机的最小量程应不小于 960 mm，相应的压机开挡尺寸为 1 200 mm。对于大型压机而言，以上尺寸都要相应增大。

表 6.2-10 模压制品常见缺陷分析

常见缺陷	产生原因	解决方法
制品表面起泡及内部鼓泡	1）料中挥发物含量太大 2）模具温度过高或过低 3）成形压力小 4）保温时间不够 5）模具内有其他气体 6）物料压缩比太大，含空气多 7）加热不均匀	1）将料适当干燥或预热 2）调节模具温度 3）增加成形压力 4）延长保温时间 5）降低闭模速度，模具开设排气槽，将料预热 6）进行预压，改变加料方式 7）改进加热装置
制品翘曲、变形	1）固化不足 2）模具型腔温度温差大，制品内应力、收缩率不一致 3）制品结构形状复杂，造成固化和冷却不均匀 4）物料流动性太大，物料内水分及挥发物含量高	1）增加保温时间 2）调节模具温度 3）调整配方；优化制品结构设计和改进成形工艺；脱模后在整型模具内冷却 4）预烘物料后使用
裂纹	1）金属嵌件过多或过大 2）预热温度不合适 3）结构设计不合理 4）顶出不当 5）物料不符合质量要求 6）成形温度不合适，冷却速度不合适	1）调整配方；优化制品结构设计和改进成形工艺 2）调整预热方式和预热温度 3）优化制品结构设计和改进成形工艺 4）改进定出装置 5）严格控制物料质量 6）调整成形温度，降低冷却速度
缺料	1）物料流动性过大或过小 2）加料量不足 3）成形压力不足 4）模具形腔温度过高，物料固化太快 5）溢料	1）控制物料的流动性，严格控制物料质量、及时调整工艺 2）增加加料量 3）增加成形压力 4）降低温度 5）缓慢加压，选择合适加压时机
粘模	1）脱模剂不合适 2）成形温度低 3）固化不良 4）模具型腔表面有损伤	1）调整配方，模具型腔表面涂刷脱模剂 2）提高成形温度 3）增加保温时间 4）修整模具
飞边过厚	1）加料过多 2）物料流动性太差 3）模具设计不合理 4）溢料孔堵塞	1）准确加料 2）改进流动性 3）改进设计或修整模具 4）精心清理模具
表面颜色不均匀	1）模具温度不均匀，局部过高 2）模具温度过高，使有机颜料分解或材料老化 3）流动性较差，纤维分布不均匀 4）原材料混有杂质或操作时有污染 5）脱模剂和材料起反应	1）调整模具温度 2）降低模具温度 3）调整流动性，调节压力和闭模速度 4）避免污染，去除外来杂质 5）改用惰性脱模剂

3）压机台面尺寸　对于小吨位压机，其台面尺寸应为 750 mm（从左到右）×960 mm（从前到后），较大吨位的压机，其台面尺寸最小应为 1 200 mm（从左到右）×9 600 mm（从前到后）。

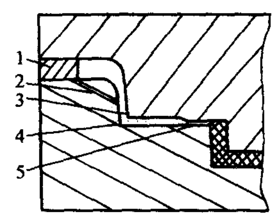
4）压机台面精度　当压机的最大吨位全部均匀的施加于 2/3 台面的面积上时，活动横梁和压机台面被支撑在四角支座上时，其平行度为 0.025 mm/m。

5）压力增长　当压力从零增长到最大吨位时，所需要的时间最长为 5 s。

6）压机速度　压机速度可用两速制和三速制。采用两速制时，高速推进速度为 7 500 mm/min，慢速闭合时，速度为 0～250 mm/min，其间速度可以调节。采用三速制时，高速推进速度为 10 000 mm/min，中速推进速度为 2 500 mm/min，慢速闭合时，速度为 0～375 mm/min，其间速度可以调节。

（2）模具

1）模具结构　片状模塑料成形模具采用半溢式垂直分型结构，将会获得较好的结果。因为这种设计能确保成形压力有效地施加于制品上，从而使制品获得良好的表面，同时又具有足够的间隙使被捕集的空气逸出。溢料间隙的平行段的长度均可变化，其精确的尺寸主要取决于特定制品的大小和形状。小制品溢料间隙最好为 0.08 mm，而大制品则溢料间隙应增大，直到约为 0.18 mm 的最大值。溢料间隙过小，空气的逃逸比较困难；过大则会助长料在该方向上的流动，从而导致纤维取向产生波纹及削弱制品强度。溢料区平行段的长短，根据在模具内所要求的不溢性程度而确定。一般来说，平行段长度越长，不溢性程度越高，有利于模压料进入筋和槽的位置，制品的表面质量好。但是平行段长度过长就容易捕集空气，在复杂形状的制品中，可能会造成多孔性。



(a) 半溢式水平分型模具结构　(b) 半道式垂直分型模具结构

图 6.2-15 模具结构

1—模台；2—锥度（2°）；3—间隙（0.08～0.18 mm）；4—间隙（1.0～1.5 mm）；5—间隙（0.08～0.13 mm）

虽然垂直分型结构的模具对片状模塑料来说比较好，但是，复杂制品的模具制造相当困难，而且价格昂贵。在这种情况下，可使用半溢式水平分型模具结构。从图 6.2-15 中可以看到其溢料间隙与垂直分型模具的间隙在同一范围内。凹模壁的斜度也为 20°，但是在某些情况下，为了增加模具的不溢性，斜度可适当减小。从制品边缘到模具壁之间的距离可以变化，但凸台区的宽度必须保持在 2.0 ~ 5.0 mm 范围内。因为凸台区承受了一定的压力，所以降低了制品上所承受的有效压力。即使减小凸台的宽度，也仍不能使片状模塑料制品的毛边厚度小于 0.05 ~ 0.15 mm。因此一般设计凸台面之间的间隙为 0.08 ~ 0.13 mm。从凸台到溢料线的部分应有 1.0 ~ 1.5 mm 的间隙，以避免在该点产生的流动限制。

2）模具材料　由于片状模塑料成形时需施加较高的压力，因此一般都采用钢模，其淬火硬度为 30 ~ 32HRC。对于大批生产或外观零件，应采用锻钢模。

3）模具表面粗糙度　片状模塑料很重要的一个特点是，其成形的制品具有美丽的外观。因而，光洁的模具表面是必不可少的条件。在实际生产中，不可能产生出比模具表面波纹度更低的制品。因此，对于外观零件，芯子粗糙度应在经济性及条件允许的情况下尽可能提高。为了获得最佳脱模效果和最长的模具寿命，模具表面应镀铬或镀镍。铬层厚度约 12.7 μm。

4）剪切边（溢料边）间隙和长度　前面已指出在不同结构的模具内剪切间隙和长度的确定范围，间隙和长度对不同的 SMC 品种应取不同的值。

① 剪切边间隙　最小收缩的片状模塑料为 0.05 ~ 0.10 mm；低和中等收缩的片状模塑料为 0.10 ~ 0.20 mm。

② 剪切边长度　最小收缩的片状模塑料为 2 ~ 4 mm。

③ 剪切边硬度　50 ~ 55HRC。

④ 模具的平行度　应在 0.127 mm 的范围。

⑤ 导销和衬套　导销最小长度应保证在阳模进入下模前至少已进入衬套相当于其直径一半的长度，导销的最小直径为模具长度加宽的 2%，衬套应有出气孔和润滑附件。

⑥ 顶出销　顶出销必须紧密配合和磨光，防止片状模塑料的进入。它们也应具有 0.05 ~ 0.13 mm 的间隙。其硬度为 65 ~ 80HRC，当使用最小收缩系统时，应考虑适当的顶出形式。尤其模制筋或凸起部时特别重要，顶出销可用机械或液压驱动。

5）滑块　在模制位于零件周边外的陷槽时，需采用滑块结构。滑块可采用液压或机械驱动。

6）成形杆　在制品中，成形杆的位置应位于接近模制零件的周边。成形杆的加入通常是为了除去凸起部多余的材料或模制供机械固紧用的孔洞。成形杆的抽出可用液压或机械操纵。

3.7　模压制品应用

目前，树脂基复合材料已广泛应用于建筑与公用工程、交通运输、石油化工、电力电子、国防军工等主要领域。

（1）复合材料在建筑工业中的应用

根据 1999 年统计，建筑工业用复合材料已经占世界总产量的第二位，称为仅次于交通运输行业的大户。日本用于建筑业的复合材料用量为 275 200 t，占其重量的 57.4%，是复合材料用量最大的领域。我国建筑行业用复合材料用量为 60%以上。

1）复合材料的建筑特性　复合材料的可设计性强、力学性能好，装饰性能好，透光性、隔热性、隔声性能、电性能、耐化学腐蚀性能、透水和吸水性能低，防火性能好等特点使复合材料广泛应用于建筑行业。

2）复合材料在建筑行业中的典型应用

① 承载结构　用作承载结构的复合材料建筑制品有：柱、梁、基础、承重折板、屋面板、楼板等。

② 围护结构　复合材料围护结构有波形瓦、夹层板等。

③ 采光制品　采光制品有透明波形瓦、半透明夹层结构板、整体式和组装式采光罩等。

④ 门窗装饰结构　属于此类结构的制品有拉挤型材、平板、浮雕板、复合板。

⑤ 给排水工程材料　属于此类结构的制品有给水玻璃钢管、高位水箱等。

⑥ 卫生洁具材料　属于此种类型的制品有浴盆、洗面盆、各种整体、组合式卫生间。

⑦ 采暖通风材料　属于此类复合材料制品的有冷却塔、管道、板材、风机、叶片及整体成形的采暖通风制品。

⑧ 高层建筑屋顶材料　属于此类复合材料制品的有旋转餐厅屋顶、楼房加高、屋顶花园等。

⑨ 特殊建筑　属于此类复合材料制品的有活动房屋、岗亭、太阳能房、防洪板、防腐车间等。

典型产品见图 6.2-16。

(a) 高位水箱

(b) 装饰板

图 6.2-16

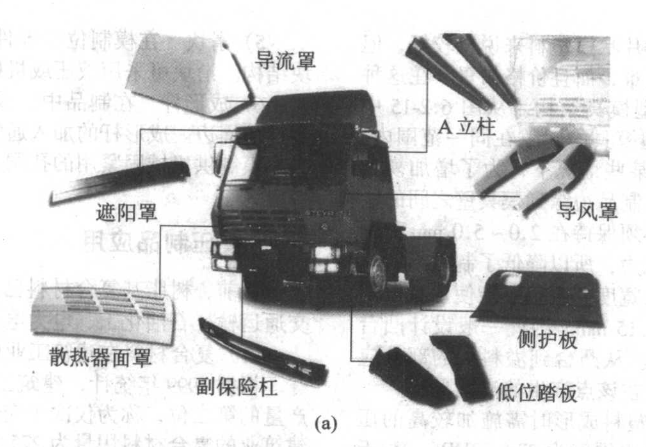
（2）复合材料在交通运输工业中的应用

为追求省能源，降低成本，环境保护及安全舒适，各种复合材料已经广泛应用于各种车辆。由于各种基体、增强材料及加工工艺的改进及开发，1992 年起，大量复合材料广泛应用于汽车部件。

复合材料在汽车上的应用主要有 SMC 模压成形复合材料、RTM 成形复合材料、GMT 成形复合材料、缠绕成形复合材料。以下就 SMC 在汽车上的应用情况进行简单介绍。可挠曲的 SMC 材料的出现，使其得以广泛应用于汽车工业中。如 1993 年美国 GM 公司推出的 22 款车型中使用了 83 个 SMC 零件，SMC 零件在 GM 车中的质量由 90.5 kg 增加到 401.7 kg。Ford 和 Chrysler 公司推出的 11 款车型中使用了 22 个 SMC 零件。

SMC 在汽车工业中的应用见图 6.2-17。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET



(a)

(b)车身完全由GRP制造的电动汽车

(c) 高速公路用防眩板

图 6.2-17

(3) 复合材料在化学工业中的应用

以树脂为基体的复合材料作为化学工业的耐腐蚀材料已经有50多年的历史。由于这类材料具有比强度高、无电化学腐蚀、导热率小、良好的保温性能、良好的电气绝缘性能、制品内壁光滑、流体阻力小、维修方便、重量轻等特点，已经广泛应用于石油、海水淡化、环境工程及金属电镀等工业中。其主要应用如下：

1) 防腐设施；
2) 容器；
3) 管道。

应用示例见图 6.2-18。

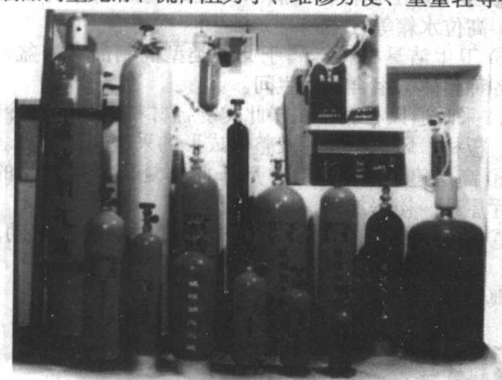


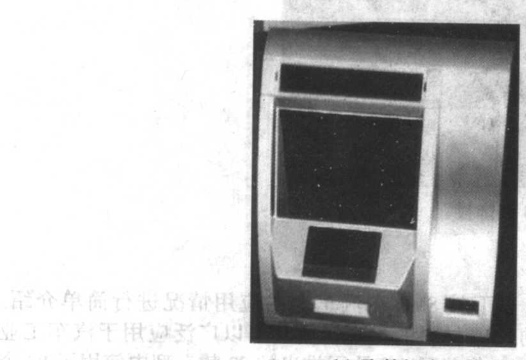
图 6.2-18

(4) 复合材料在机械电器工业中的应用

复合材料具有比强度高、比模量高、抗疲劳断裂性能好、可设计性强、结构尺寸稳定等一系列优点，集结构承载和多功能于一身，在机械电器工业获得了非常广泛的应用。其主要应用如下：

1) 机械设备零件；
2) 发动机零件；
3) 阻尼零件；
4) 复合材料模具；
5) 复合材料飞轮；
6) 复合材料压力容器；
7) 复合材料绝缘子。

应用示例见图 6.2-19。


(a) 取款机壳

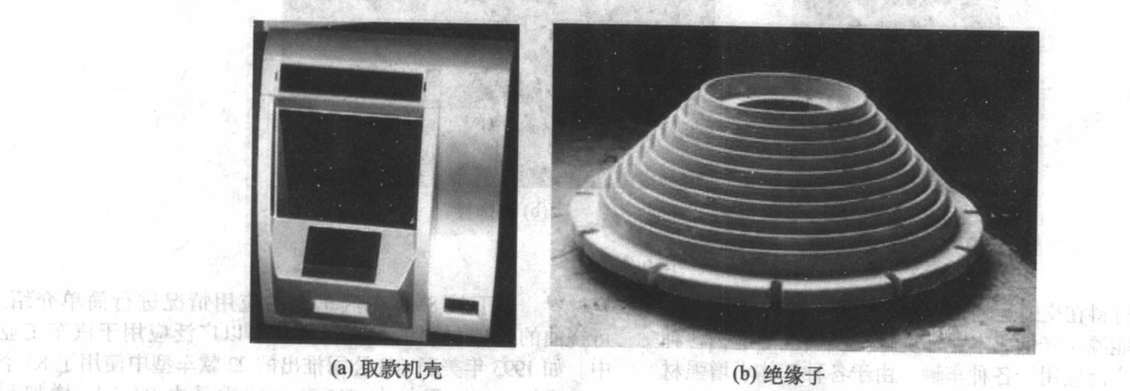

(b) 绝缘子

图 6.2-19

4 缠绕成形工艺

纤维缠绕技术是树脂基复合材料制造技术之一，是将连续纤维经过浸胶后，按照一定的方式缠绕到芯模上，然后在一定的温度环境下固化，制成一定形状的制品。连续纤维的浸胶可以是先做成预浸带的方式，存放起来，成形时再用已然浸有树脂的预浸带缠绕于芯模制得制品；也可以是经过胶槽浸胶后直接缠绕于芯模上制得制品；也可以是浸胶后经一烘烤装置使纤维上的胶液得到初步的交联反应再不间断的缠绕于芯模制上制得制品。这三种方式，第一种是干法成形，第二种是湿法成形，第三种是半干法成形。三种方式各有特点，目前是以湿法缠绕的方式应用最为广泛。

纤维缠绕成形所制成的产品可以充分发挥复合材料的特点，使制品最大限度地获得所要求的结构性能。如对于筒形内压容器来说，其轴向环向内力比为1:2，若用金属材料制造，其各方向的结构强度是相等的，满足了环向受力要求，轴向就有一半的强度是多余的。纤维缠绕成形可以通过调整缠绕角度（纤维与母线的夹角）使容器在环向上的强度是轴向强度的2倍，这样制品将获得最优化的性能，这就意味着制品没有冗余的材料消耗。不仅如此，纤维是连续的、张紧的，所以纤维的强度发挥就高于织物纤维的强度发挥，（层压工艺，手糊工艺）高于短切纤维（喷射、注射等使用短切纤维增强的制品）的发挥，纤维含量可高达80%，而其他复合材料成形技术如模压、手糊、喷射等一般最高只能达到60%。复合材料制品的强度主要由纤维承担，纤维含量高，制品的结构强度就高。

纤维缠绕最早应该受启发于采用捆绑方式加强一些结构的环向抗张能力。作为一项制造技术应是在纤维增强复合材料技术出现之后的20世纪50年代，作为一种复合材料机械化生产程度很高的制造技术，其一经出现就得到迅速的发展和广泛的应用。在20世纪60年代几乎所有可能应用的领域都得到了应用。在宇航领域纤维缠绕复合材料以其高比强，高比模量，绝缘、耐烧蚀等优异的性能被用作最理想的结构材料使用，如火箭发动机壳体、喷管、储能容器、天线架等；在工业领域用来制造大型化工贮罐和输送液体介质的管道；在军事上被采用作为火箭发动机壳体的结构材料；在电气设备上用作高电压结构绝缘制品；航空领域中用来制造高速飞机的雷达罩等。

半个多世纪以来，纤维缠绕技术已经发展得更加完善成熟。原材料生产已成为一个工业体系；缠绕设备从小到生产几毫米直径的杆件的设备，大到生产直径二十几米的化工储罐的现场缠绕机；从两轴缠绕机到十几个轴的多功能缠绕机，建立了强大的基础。产品的应用从航天、航空、国防到工业民用领域都得到了充分的应用。

4.1 原材料

（1）增强材料

用于复合材料缠绕成形的增强材料是连续纤维。一般来说，采用任何连续纤维都可以通过缠绕工艺制得产品，但是用于复合材料的连续纤维必须使制得的产品具有高比强，高比模等优异的性能，且成形后从物理、力学、化学性能上仍保持其原有性能。比如一些有机纤维单独存在时强度很高，但成形后经过加热固化或成形过程中就溶解于基体材料，失去原有的性能。因此，作为增强材料的连续纤维，必须具有高强度，化学稳定性，耐热性及工艺性等，与基体材料的相容性，浸润性。用于纤维缠绕工艺中的连续纤维主要是玻璃纤维，碳纤维/石墨纤维，芳纶纤维等。

1）玻璃纤维　玻璃纤维是最广泛地用于树脂基复合材料中的增强纤维。玻璃纤维的化学成分不同，性能也不同。复合材料中使用的玻璃纤维主要有E玻璃纤维、C玻璃纤维、A玻璃纤维、D玻璃纤维、S玻璃纤维、M玻璃纤维。其中最普遍用于连续成形的玻璃纤维是E玻璃纤维。S玻璃纤维是高强纤维，大量用于宇航缠绕成形制品的制造。E玻璃纤维具有优异的电气性能是结构绝缘制品的首选增强材料。

表6.2-11是玻璃纤维的成分和性能。

表 6.2-11　生产玻璃纤维用玻璃成分及性能

成分和性能	单位	E玻璃	中国中碱玻璃	C玻璃	A玻璃	D玻璃	S玻璃	M玻璃
SiO_2	%	54.2	67.0	64.8	72.4		64.3	53.7
Al_2O_3	%	14.6	6.2	4.1	1.6		24.8	
B_2O_3	%	8.8		4.7				
MgO	%	4.6	4.2	3.3	4.5		10.3	9.0
CaO	%	16.6	9.5	13.4	7.5			12.9
Na_2O+K_2O	%	<0.8	12.0	9.6	13.2		0.3	
Fe_2O_3	%	<0.5	<0.4		0.1		0.2	0.5
F_2	%	0.3						
Li_2O	%							3.0
BeO	%							8.0
TiO_2	%							8.0
ZrO_2	%							2.0
CeO_2	%							3.0
相对密度		2.54	2.49	2.49	2.50	2.16	2.49	
硬度（莫氏）		6.5		6.5				
最大吸湿率	%	0.3						
单纤维拉伸强度	MPa	2 187	1 764				2 764	
纤维的弹性模量	MPa	75 460	68 600	69 000	53 900	51 450	85 750	
纤维的伸长率	%	2~4						
线胀系数	1/K	5×10^{-3}	7.2×10^{-3}				2.9×10^{-6}	
比热容	J/（kg·K）	795			837	737	737	

续表 6.2-11

成分和性能	单位	E 玻璃	中国中碱玻璃	C 玻璃	A 玻璃	D 玻璃	S 玻璃	M 玻璃
液线温度	℃	1 140						
软化点	℃	840	770	749	720	771	970	
折射率		1.550	1.520			1.470	1.523	
10^2 Hz 介电常数		6.43						
10^6 Hz 介电常数		5.80	6.24	7.0	7.10		4.53	
10^{10} Hz 介电常数		6.11	6.79	7.0	7.10	4.0	5.21	
10^2 Hz 介质损耗角正切值		4.2×10^{-3}						
10^6 Hz 介质损耗角正切值			5.0×10^{-3}		7.0×10^{-3}		2.0×10^{-3}	
10^{10} Hz 介质损耗角正切值		6.0×10^{-3}	13.0×10^{-3}			2.6×10^{-3}	6.8×10^{-3}	
20℃体积电阻率	Ω·cm	10^{15}			10^{10}			
250℃体积电阻率	Ω·cm	10^{13}						
1 269℃体积电阻率	Ω·cm	10^2						
玻璃均匀性	cm	< 26	< 27					
二次冒泡温度	℃	> 1 055	1 065					
应变点	℃	616				477	760	
退火点	℃	657	587			521	810	
屈服强度	MPa	823						
耐水性	%	0.59	0.65		1.10			
耐酸性	%	39.0	0.43		0.48			
传音速度	m/s	525				480	576	
热导率	W/（m·K）	1.032			0.940			

纤维成分不同其性能不同，特别是碱性氧化物 Na_2O 与 K_2O 的含量大对纤维强度和绝缘性能有不良影响。因此，中碱玻璃纤维一般不宜用于缠绕成形复合材料制品。

纤维束的粗细一般用每千米的克数表征，计为 tex，如 2 400tex 即为一千米长的束纱重为 2 400 g。束纱的 tex 值越大，意味着束纱越粗，但并不表示束纱中的单丝直径。

实际生产中，若同样用 2000 孔漏板生产直接粗纱，2400tex 的单丝直径就比 1200tex 的束纱单丝直径粗。但若用合股纱则 2400tex 和 1200tex 的单丝直径是一样的，因为纤维单丝直径不同，对其拉伸强度也有影响，理论上是单丝直径越细，拉伸强度越高。但生产和使用过程中单丝直径过细使纤维的磨损变大。生产效率低，成本高。因此，纤维的单丝直径一般是在 8 ~ 13 μm 之间。

玻璃纤维在拉制过程中要将单丝表面涂覆一层浸润剂。复合材料增强用纤维对浸润剂的要求不同于纺织用纤维，除使纤维具有集束润滑的作用外，还要使纤维与树脂基体有良好的粘接性。

2）碳纤维　碳纤维具有高比强，高比模量，耐高温，耐疲劳抗蠕变，导电、传热和热胀系数小等一系列优异性能。既可在结构中承载负荷，又可作为功能材料发挥作用，碳纤维的相对密度为 1.4 ~ 1.8，低于玻璃纤维，但其模量一般大于玻璃纤维一个数量级。强度也可达到玻璃纤维的 2 ~ 3 倍，因此，被大量用于宇航、导弹结构中。碳纤维按其结构成分不同可分为耐燃纤维，碳纤维和石墨纤维。按力学性能不同可分为通用级（GP）、高性能级（HP）。高性能包括中强型（MT）、高强型（HT）、超高强型（UHT）、中模型（IM）和超高模型（UHT）。按原料不同可分为聚丙烯腈基（PAN）、沥青基、黏胶丝基。用于缠绕成形的 PAN 基高性能碳纤维的性能（见表 6.2-12）。

表 6.2-12　碳纤维复合材料单向板性能

性能	T－900	UM40
0°拉伸强度/MPa	1 883	1 565
0°拉伸模量/GPa	111.74	232
90°拉伸强度/MPa	22	159
90°拉伸模量/GPa	8.35	10.5
45°剪切强度/MPa	22.24	62
45°剪切模量/GPa	6.85	5.32
含胶量 %	35.86	
束纱强度/MPa		3 800

碳纤维用于缠绕成形在工艺上应注意避免经过急弯导纱，这样易使纤维磨损加大，使其强度下降，另外电动机械设备的电器要密封防护，避免碳纤维粉尘使电器短路。因在力学性能上有高模型和高强型之分，一般选用时，高强型宜用于内压容器的增强上，而高模型则用来制造外压结构制品或其他以刚度为主要指标的结构制品上。

3）芳纶纤维　芳纶纤维是芳香族聚酰胺类纤维的通称。这种合成纤维的基体是长链聚酰胺，而且绝大部分酰基都直接键合在芳香环上。因此芳纶纤维是一种高性能纤维。最早开发芳纶纤维的是美国杜邦公司，因此，芳纶纤维以该公司的商品名 Kevlar 而闻名于世。

表 6.2-13 是芳纶纤维与其他缠绕用纤维的性能对比。

表 6.2-13 芳纶与各纤维性能比较

纤维名称	密度 /g·cm⁻³	拉伸强度 /MPa	初始拉伸模量/MPa	伸长率 /%
Kevlar-29	1.44	2 820	63.2	3.6
Kevlar-49	1.44	2 820	126.6	2.4
碳纤维 M40	0.9	240~660	400	.5
碳纤维 T500	1.81	2 100	250	1.3
碳纤维 T300	1.74	3 200	230	1.2
E 玻璃纤维	2.54	1 000~3 000	70	2.5~4
高强 2# 玻璃纤维	3.9	3 000~3 400	83~85	—

芳纶纤维是一种高强度、高模量、低密度、耐腐蚀、耐高温的纤维。广泛应用于宇航、国防等重要部门。可制成火箭发动机壳体、飞机各种整流罩，坦克、飞机、舰艇的防弹板、防弹衣、头盔等。芳纶纤维耐磨性和韧性极佳，但机械加工性能不好，因此用于缠绕成形时多是内压容器等几乎不需机加工的制品。

（2）基体树脂

对于纤维缠绕制品而言，决定其性能的主要因素如下：①结构强度和刚度取决于制品中纤维的种类、含量及分布；②制品的化学性能、电性能和热性能主要取决于树脂基体的种类及其配比；③制品综合性能取决于树脂基体与缠绕工艺的匹配性，即所用树脂基体必须适合于缠绕工艺；④制品的成本和性能还取决于设计是否合理以及纤维和树脂基体是否匹配。

1）环氧树脂　环氧树脂（Epoxy，EP）是指分子中含有两个或两个以上环氧基化合物的统称。环氧树脂是由线型分子组成的热塑性低聚物，但由于分子结构中含有活泼的环氧基和羟基，所以可与多种类型固化剂或在催化剂的作用下，在常温或加热条件下发生交联反应，形成三维体型结构成为不熔不溶的固化物。作为一种液态体系的环氧树脂其特点是在固化反应过程中收缩小、耐热性、耐化学药品以及力学性能和电气性能优良。例如环氧浇注体的拉伸、弯曲、剪切强度均较聚酯及酚醛树脂高；高性能的绝缘制品也都是使用环氧树脂，应用于航空航天的缠绕制品的大部分是使用环氧树脂作为基体材料。环氧树脂的缺点是韧性差，耐候性一般也不如其他树脂，但是这些缺点可以通过环氧齐聚物和固化剂的选择或采用改性方法在一定程度上加以克服和改进。

环氧树脂种类很多，通常按化学结构分为缩水甘油醚类、缩水甘油酯类、缩水甘油胺类、脂肪族环氧化合物和脂环族环氧化合物五大类。其中双酚 A 缩水甘油醚类环氧树脂产量最大（在我国约占总产量的 90%，在世界约占环氧树脂总产量的 75%~80%），用途最广被称为通用形环氧树脂。也是纤维缠绕成形中使用最多的树脂。在我国的商品牌号主要有 618、6101、616 等。典型的分子结构如下：

$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH}-CH_2\left[O-\langle\bigcirc\rangle-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-\langle\bigcirc\rangle-O-CH_2-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2\right]_n O-\langle\bigcirc\rangle-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-\langle\bigcirc\rangle-O-CH_2-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2}$$

环氧树脂的主要性能指标是环氧值、黏度（液体）、软化点（固体）、无机氯含量，易皂化氯含量、挥发物含量、色度、平均分子量及分子量分布等。

环氧树脂的固化反应主要有两大类，一类是在催化剂作用下自身的环氧基打开交联的加聚反应，另一类是与固化剂的交联反应。在缠绕成形中，最主要的是采用第二类固化体系。在第二类固化体系中主要是二类固化剂，即胺类固化剂和酸酐类固化剂。两类固化体系的固化剂用量可以通过计算求得。胺固化体系的伯胺固化剂用量（叔胺没有活泼氢不能参与胶联反应）为

$$[胺当量]\times[环氧值]$$

$$酸酐固化剂用量=[酸酐当量]\times[环氧值]\times K,$$

（K 为经验系数）

环氧值、胺当量、酸酐当量可以由供应商提供，也可以企业自己测取。实际的配比可以是一个范围，需根据具体的性能要求进行筛选。

对于树脂体系的筛选，应符合三个基本原则，即生产性、经济性和使用性。

生产性是指树脂体系的黏度、浸润性和固化性是否满足生产条件及是否毒性小。黏度过大不利纤维浸渍，且使含胶量过大，导致最终的结构不能获得最好的性能；固化性不好是指使用期太短在缠绕过程中就有可能发生固化反应，或固化反应温度过高甚至在常压下不能反应或得不到理想的固化状态，这样必须提供更复杂和昂贵的生产设备使生产过程变得复杂和难以控制；经济性是指价格是否便宜，来源是否广泛、稳定和可靠，作为一个产品没有稳定可靠的原材料来源，性能的稳定性就无法得到保证，没有广泛的选择空间，没有合理的价格就不可能保证市场竞争力；使用性是指树脂体系缠绕成形后得到制品是否具有预期的结构力学，物理、化学性能。

对于生产性而言，树脂体系的黏度一般在 400 mPa·s 以下，最好在 250 mPa·s 以下。胶液温度一般不超过 50℃，合适的胶液温度是为了降低胶液黏度，提高浸渍性能和缠绕速度。但胶液温度过高可能导致在缠绕时胶液就发生固化反应，因此确定胶液温度时要测定一下胶液的温度-黏度曲线和时间-黏度曲线。

图 6.2-20 是两种典型的环氧树脂体系的时间黏度曲线。根据生产性原则，两个体系分别在 35℃和 40℃下的胶液温度是合适的。

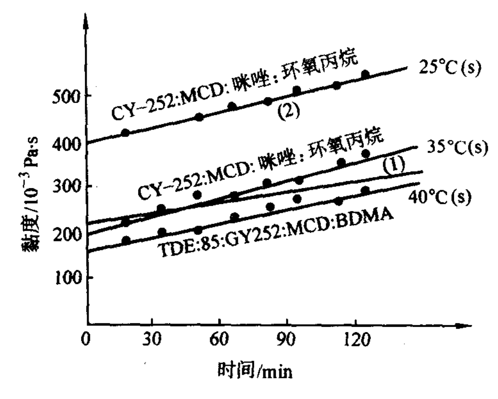


图 6.2-20　树脂基体黏度曲线

为使环氧树脂固化后充分实现本身应有的性能，不但要有最佳的组分比例，还必须有合理的固化制度。所谓固化制度就是确定温度和时间两个匹配条件，使树脂与固化剂充分交联反应，形成交联密度高的体型结构聚合物，以保证宏观的力学性能。一般用来确定固化制度的方法有差热扫描量热法和电容法。这两种方法是通过专用的仪器完成的。差热法是通过对样本树脂体系的连续升温加热过程中，测取体系的放热情况，画出放热曲线，了解体系放热峰的温度，以此作为确定固化制度的依据。电容法是测取在不断升温加热过程中的树脂体系样本的电容的变化和损耗角正切值的变化来判

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

断升温过程中树脂反应的特征点。

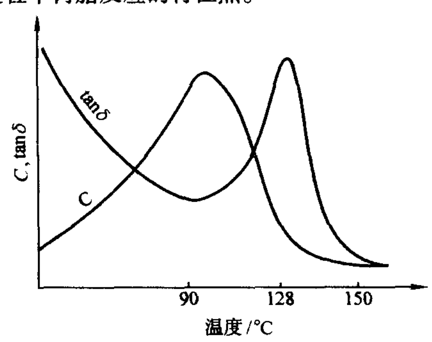


图 6.2-21 *C*，*T*-tan*δ* 曲线

图 6.2-21 是一典型体系的电容、损耗角正切值随温度变化的曲线。在交变电场作用下，极性分子将随电场的变化而翻转，升温开始阶段损耗角正切值的低点表示树脂体系的黏度最低，随后的升高表示了树脂体系的交联反应开始，损耗角正切值达峰值时，表示树脂体系达到最大线型分子量，随后的降低表示了树脂体系形成了网状体型高聚物。随交联密度的增加树脂体系中可随电场翻转的分子或分子链越来越少，直至稳定于一个低值，表征体系交联的结束。

一般来说，以上两种方法中所显示出的特征温度就是固化制度中的恒温温度，至于恒温时间要根据加热条件，产品热容、导热等因素确定。当然，不同的温度历程可能影响体型高聚合物的形成历程，因此，平稳的初始反应温度段和平稳的终止反应温度段可保证有序的结构排列及足够的交联密度，取得最佳的宏观性能。

2）聚酯树脂　聚酯树脂作为缠绕用树脂，由于其价格便宜，来源广泛，生产性能优异，因此大量用于大批量的工业化管道和储罐的生产。

不饱和聚酯树脂的固化反应机理是自由基链增长反应，在交联剂（如苯乙烯）和引发剂（过氧化物）的作用下可进行固化反应，无需高温高压固化，而且缠绕工艺性较好，所以人们也在研究改性的不饱和聚酯树脂，将其用于高技术产品中。其中一种是用三丙烯基氰脲酸酯（triallylcyanurate，TAC）改性聚酯，这种聚酯的介电常数和介电损耗因子都很低，因此常用作航空雷达罩。

近年来，不饱和聚酯家族中又出现了新的成员，即环氧乙烯基酯。这种树脂兼顾了聚酯树脂和环氧树脂的某些优点，具有良好的耐腐蚀性和韧性，因此也常常被应用在高技术产品中。表 6.2-14 给出了 Dow 化学公司生产的几种牌号的环氧乙烯基酯树脂的典型性能。

表 6.2-14　DERAKANE[①] 环氧乙烯基质树脂的典型物理性能

液态性能	411－350	441－400	470－300	510A－40	510C－350	510N	8084
环氧基体	双酚 A	双酚 A	酚醛基	溴化双酚 A	溴化双酚 A	溴化酚醛基	弹性体改性
黏度/mPa·s	350	400	300	350			
苯乙烯含量（质量分数）/%	45	33	33	40			
3 mm 浇注体性能							
拉伸强度/MPa	83	90	85	69～76	76～83	69～76	69～76
拉伸模量/GPa	2.9	3.6	3.6	3.4	3.4	3.4	3.2
伸长率%	7～8	7～8	3～4	4～5	4～5	3～4	10～12
弯曲强度/MPa	148	165	131	110～124	110～124	124～138	110～124
弯曲模量/GPa	3.4	3.5	3.8	3.7	3.9	3.7	3.0
热变形温度 HDT/C	99～104	118	149～154	104～110	104～110	118～124	77～82

表 6.2-15 是国内通用聚酯树脂体系的性能。聚酯树脂用于缠绕工艺，解决使用期短与固化反应性能的矛盾是一个关键。通常聚酯树脂在常温下就可固化。树脂聚集量越大，使用期越短，反应也越剧烈。因此聚酯树脂体系在缠绕时要求生产连续性要好以保证浸胶槽中的树脂不断更新。此外，降低促进剂的用量，或用阻聚剂来延长使用期，也是可以达到对树脂体系反应的控制。在日本一些管罐生产企业用环烷酸锰作为一种温和的促进剂，可使树脂体系的使用期超过 8 h，而产品在中温中固化，这样可制得高性能的缠绕管道。

表 6.2-15　通用刚性不饱合聚酯树脂的力学性能

性　　能	数值
拉伸强度/MPa	42～71
拉伸弹性模量/MPa	（2.1～4.5）×10³
伸长率/%	1.3
压缩强度/MPa	92～190
弯曲强度/MPa	60～120

3）酚醛树脂　酚醛树脂是一种耐腐蚀性、耐热性、绝缘性好、具有阻燃性等性能优异的树脂，但一般酚醛树脂反应过程中有小分子放出，因此必须在高压条件下固化，用于缠绕成形比较困难，特别是大型产品其固化条件更难满足。

20 世纪 80 年代末，出现了一种改性酚醛树脂，可大大降低固化压力，在国内被用半干法缠绕耐烧蚀制品。近年国内又有了常压固化酚醛树脂，由于价格比较高应用面还不够宽，仅限于有特殊要求的应用场合。这种树脂对应用于高温、有较高防火要求的产品来说有巨大意义。

（3）辅助材料

环氧树脂和固化剂组成的树脂系统常常因某些性能如固化物韧性不能满足使用要求，因此需要对基体材料进行改性。改性的内容包括很多方面，例如液体树脂黏度控制、固化引起的收缩或内应力的降低、固化物韧性的提高和固化物物性的调整等。这些改性包括采用稀释剂等流动调节剂以及加入增塑剂、增韧剂和填料等助剂改善性能。在环氧树脂改性时材料的性能有得有失，要求仅改进某一性能而保持其他性能不变是很困难的。环氧树脂材料的设计者只能努力做到改进环氧树脂材料某一性能的同时尽可能地不影响其他性能。

在纤维缠绕用环氧树脂基体中常用的助剂有稀释剂、增韧剂及填料。前者满足改善湿法缠绕工艺性的要求，后两者则是改善缠绕制品性能的需要。

1）稀释剂　一般说来，湿法缠绕用环氧树脂基体的黏

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

度应小于 1.0 Pa·s，但是市售的纯环氧树脂的黏度绝大部分大于此黏度值。通常采用加稀释剂的方法来降低树脂基体的黏度。

稀释剂可分为两类。一类是非活性稀释剂，它没有活性基团，不参与反应，所以在固化过程中应全部挥发，否则会对固化物的很多性能产生不良影响；另一类为活性稀释剂，它是含有环氧基等活性基团的低分子化合物，可参与环氧树脂的固化反应，结合到固化物的结构中。在缠绕高技术产品的树脂基体中必须选择活性稀释剂，以保证制品的性能。在缠绕的树脂基体中常用的活性稀释剂见表 6.2-16。

表 6.2-16 常用的活性稀释剂的结构与性能

名称	简称（商品名）	结构式	环氧当量	沸点/℃	黏度（25℃）/Pa·s
正丁基缩水甘油醚	BGE	$CH_2(CH_2)_3OCH_2CH_2-CH_2$ O	130 ~ 140	165	0.001 5
烯丙基缩水甘油醚	AGE	$CH_2{=}CHCH_2OCH_2CH_2-CH_2$ O	98 ~ 102	154	0.001 5/20℃
2-乙基己基缩水甘油醚	EHAGE	CH_2CH_2 $CH_3CH(CH_2)_4-OCH_2CH_2-CH_2$ O	195 ~ 210	257	0.002 ~ 0.004
苯乙烯氧化物	SO	⌬—$CH-CH_2$ O	120 ~ 125	191.1	0.002/20℃
苯基缩水甘油	PGE	⌬—OCH_2CH-CH_2 O	151 ~ 163	245	0.007/20℃
甲酚缩水甘油醚	CGE	CH_3—⌬—OCH_2CH-CH_2 O	182 ~ 200	—	0.006/25℃
对叔丁基苯基缩水甘油酯	BPGE	CH_3 $CHCH_2$—⌬—OCH_2CH-CH_2 CH_3 O	220 ~ 250	175/20 mmHg	0.02
甲基丙烯酸缩水甘油酯	GMA	CH_3 $CH_2{=}C-COOCH_2CH-CH_2$ O	142	189	0.001 5
丁基羧酸缩水甘油酯		CH_3 $C-COOCH_2CH_2-CH_2-CH_2$ CH_3 O	240 ~ 250	165	
丙三醇三缩水甘油醚	GGE	$H_2COCH_2CH-CH_2$ O $H_2COCH_2CH-CH_2$ O $H_2COCH_2CH-CH_2$ O	140 ~ 170	—	0.115 ~ 0.17

2）增韧剂　增韧剂主要有非活性增韧剂、活性增韧剂及热塑性耐热聚合物增韧剂。非活性增韧剂不适用于纤维缠绕的树脂体系。活性增韧剂是一类含活性基团和柔性链的低聚物，固化时与环氧树脂反应而交联，从而增加固化大分子结构的柔性，若能形成多相微观结构，则韧性会明显提高，但耐热性、模量及强度会有所下降。环氧树脂中常用的活性增韧剂见表 6.2-17。热塑性聚合物增韧剂主要有高模量耐热型热塑性树脂如 PES、PEK、PEI 等与环氧树脂共混，在固化过程中形成微观多相结构，不仅韧性大幅度提高，而且耐热性和模量也不降低，但会使黏度增加，因此只可少量填加。

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

表 6.2-17 环氧树脂活性增韧剂

名　称	特　性
低分子量聚酰胺	分子结构式 $(CH_2)_7-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NH-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH_2$ ；环（六元环，含一个双键）上取代基：$-(CH_2)_7-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NH-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH_2$、$-CH_2-CH=CH-(CH_2)_4-CH_3$、$(CH_2)_7-CH_3$ 聚酰胺通过分子结构中的胺基与环氧基反应，其用量范围很宽，可按固化物性能要求来选择，胺值为 200 的聚酰胺一般用量为树脂质量的 80%左右，胺值为 300 的聚酰胺一般为 45%左右
聚硫橡胶	分子结构式 $HS\!+\!CH_2-CH_2-O-CH_2-O-CH_2-CH_2-S-S\!+_n\!CH_2-CH_2-O-CH_2$，$\;\;|\;\;HS-CH_2-CH_2-O$ 通过分子结构中的硫基与环氧基反应，但反应很慢，聚硫橡胶易自动氧化而起聚合或加成作用，从而失去增韧作用
聚环氧氯丙烷	分子结构式 $\overset{O}{\overbrace{CH_2-CH}}-CH_2O\!+\!\underset{}{\overset{CH_2Cl}{\overset{\vert}{CH}}}-CH_2-O\!+_n\!CH_2-\overset{O}{\overbrace{CH-CH_2}}$ 其用量为环氧树脂的 20%左右，它既能提高固化体系的韧性，又能改善其耐水性、耐老化性、耐燃性
聚丁二烯环氧树脂	其用量范围较宽，可根据具体要求确定用量，由于分子主链为 C—C 结构，本身的固化的韧性好，常用这一特性来改善双酚 A 环氧树脂的脆性
其他韧性环氧树脂	如聚二元醇二缩水甘油醚，亚麻油二聚体二缩水甘油酯
不饱和聚酯树脂	一些韧性较好的不饱和聚酯树脂，增韧效果很好
丁腈橡胶	一种是在分子结构中含有能与环氧基反应的基团的端羧基丁腈橡胶；另一种为一般的丁腈橡胶。前者效果大大超过后者，后者在使用前必须进行改性再使用

3）填料　填料可以赋予或提高环氧树脂固化物特定的性能，如阻燃性、减摩性、导电性、吸波性等，对高技术产品的性能改善有着极其重要的作用。但填料可增加树脂基体的黏度，因此一般添加量不大于 10%（质量分数）。

4）其他助剂

① 脱泡剂　在大丝束纤维快速缠绕高性能制品（如 CNG 气瓶）时，为防止环氧树脂基体在配制和缠绕过程中产生气泡，影响最终制品性能，通常在树脂基体中加入脱泡剂（亦称消泡剂）。目前常用牌号有 BYK-A500、BYK-A525、BYK-A530 等。

② 偶联剂　为了提高环氧树脂基体与增强纤维间的界面强度，有时可根据需要在树脂基体中加入少量的偶联剂。常用的有硅氧烷类、钛酸酯类偶联剂等。

③ 内脱模剂　当缠绕形状复杂的制品时，有时需要在环氧树脂基体中加入少量内脱模剂，通常添加量不大于 2%。

4.2 芯模

复合材料制品在固化前是不定型的物体，只有将其附着于芯模上经过固化才能获得要求形状和性能的产品，芯模是复合材料产品生产的重要部分。芯模对于产品的生产是必可少的，对产品的使用性能也有重要影响。

（1）芯模材料

制造一个理想的芯模，芯模的选材至关重要，芯模可以由单一材料制造，也可以由多种材料组合而成。可用于制造芯模的材料种类很多，根据产品结构和性能要求及制造的难易、成本的高低、生产批量的大小决定材料的选择和芯模结构。

1）金属材料　金属材料是缠绕制品最适合的芯模材料，常用的有钢铁、铸钢、铸铝、铝合金、低熔点合金等。金属材料的特点是强度高，刚度高、耐磨、不易变形、尺寸稳定性好，耐热性好。适用于大批量生产。特别是钢铁、可单独使用，也可在多种材料组合芯模中作主承力结构，以承担产品质量，机器运转，固化加温等外载作用。

对于结构复杂的产品，在综合考虑制造成本及重量等因素之后，不易单独用。

用金属制作芯模，还有一个优点是可以把电器控制加热原件装置在芯模之中，可起到预热芯模和固化产品的作用。

2）石膏　制作纤维缠绕芯模所用的石膏一般为高强石膏。纯石膏芯模应用在小型且形状复杂、脱模困难的纤维缠绕产品中。石膏属易碎材料，在纤维缠绕制品有封头但端孔较小时，不宜使用，因为即使能够敲碎也很难取净。用石膏做芯模还有一个缺点，是尺寸稳定性不好，要实现金属芯模的表面状态是不可能的，要稳定尺寸需要长时间的摸索。

3）砂　用黏接剂与砂子结合，可制成形状复杂的纤维缠绕用芯模。但受整体强度限制，芯模不可能做得很大，仅适合于小尺寸批量少的产品芯模的制作。

4）橡胶　用橡胶充气制作的芯模，缠绕时尺寸稳定性差，但脱模十分方便。橡胶被用做局部加压芯模时，对产品

结构效率提高有很大作用。

5）玻璃钢 玻璃钢用于芯模其优点是制作简单，组合分瓣容易，加工成本低于金属芯模，一般的玻璃钢芯模企业自己就可独立制造。

6）蜡模 蜡模制作简单，脱模方便，成本低，适用于制造小尺寸制品。但使用蜡模的产品固化温度必须低于蜡模的熔点。

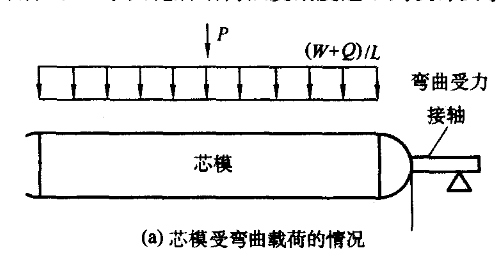
可用于缠绕成形的芯模材料，还有塑料、木材等。缠绕产品的芯模往往是多种材料的组合，组合的形式也是多种多样的，需要有相当的经验和技巧方可制作出最简单易行、经济合理、性能优异的芯模。

（2）芯模的制造

缠绕成形的产品种类繁多，形状各异，因此用缠绕成形的芯模也就多种多样。有时有些小形的压力密器都以金属、塑料等具有一定刚度和气密性的材料做衬里，使得制作该产品的芯模结构变得简单，只需要一根芯轴，就可进行缠绕成形。但有刚性内衬的缠绕产品占的比例很小。因此，缠绕芯模的制造是缠绕技术中的重要组成部分，是从事缠绕成形研究的工程师必须研究和掌握的技术。

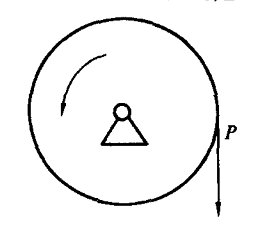
1）芯模的设计原则 芯模设计必须根据产品在整个成形过程中的要求，制作工艺及取出方式，经济性和可能性而定。具体应考虑以下几个方面。

① 强度和刚度要求 芯模在工作期间要承受各种载荷。如自重，缠绕张力，固化过程中的热应力及机械加工过程中的载荷，对于管状结构，还要承受拨模载荷。在这些载荷的作用下要求芯模不至破坏，并可保证产品的结构尺寸及性能要求。图6.2-22是芯模在缠绕和固化及脱模时的典型受力情况。典型的例子是产品在成形过程中局部塌陷；或轴向刚度不足，产品在缠绕和固化的旋转过程中受较大的交变应力的作用，以至于固化后结构强度刚度达不到设计要求。

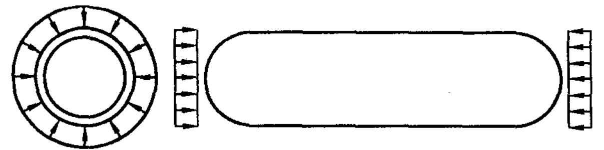


(a) 芯模受弯曲载荷的情况

P—缠绕张力在横向分力；W—芯模自重；Q—产品重；L—芯模长度



(b) 在缠绕机启动时对芯模的回转,扭矩和张力横向力及机加工产生的扭矩



(c) 缠绕张力和固化收缩对芯模的外压载荷

图 6.2-22

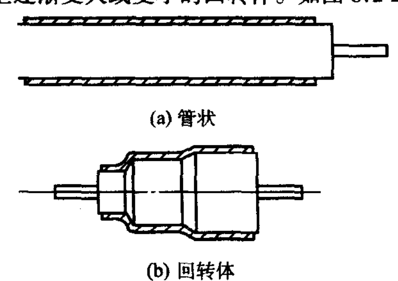
② 精度要求 当产品尺寸要求严格时，必须选用尺寸稳定性好，加工性能好的材料制作芯模。一般的选择是金属或塑料，石膏、橡胶等刚度低变形大的材料不可选用。确定制造方法也必须考虑对芯模进行整体加工，以保证最终的芯模尺寸精度。

③ 脱模要求 可以脱模、便于脱模是芯模设计的关键之一。

④ 选材和工艺 芯模的成形工艺要求简单、周期短，材料来源广泛，价格便宜。

2）几种典型的芯模结构及使用范围

① 整体结构钢芯模 主要用于制造管状结构或尺寸在轴向方向上逐渐变大或变小的回转体。如图6.2-23。



(a) 管状

(b) 回转体

图 6.2-23 整体结构钢芯模

这种芯模用简单的金属加工工艺就可制造。刚度高、强度高，精度高，产品性能有保证，可重复使用，生产效率高。这种芯模在设计上要重点考虑拨模方式，拨模力，轴向刚度等因素。

② 组合式金属芯模 对于两端尺寸小，中间尺寸大的回转体结构，且尺寸精度和结构性能要求高的产品可采用可拆卸金属组合芯模。这种芯模可重复使用，见图6.2-24。

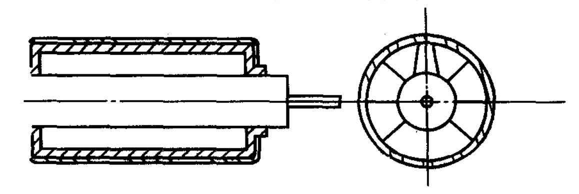


图 6.2-24 金属组合芯模示意图

组合芯模需要较高的设计技巧和机械加工水平，成本也较高，加工周期长。设计时重点考虑分型组合方式，反复组合的精度保证，成形时结构稳定性等因素。

③ 大型骨架石膏芯模 缠绕大型压力密器时一般采用大型骨架式石膏芯模。

a）首先要设计一个刚性非常好的芯轴，它必须提供轴间及径向定位，提供缠绕工艺要求的长度和旋转支撑部位，还要承担轴上定位工装重量。

b）在缠绕张力和固化热应力作用下，芯模挠度及变型要控制在允许的设计范围之内。基于以上原因，芯轴必须用无缝厚壁钢管来制作。由于受壳体极孔限制，芯轴直径不可能很大，因此设计时，芯轴必须进行强度和刚度校核，在芯轴结构上，轴与轴管、轴头都要适当延长定位面，以保证各位置的精度。在考虑脱模抽轴问题上，要采用单向定位支撑机构。

c）设计制造封头及中段支撑隔板，这些结构起的作用就是一个骨架，组合后形成一个完整的支撑系统，由于芯模总体重量要轻、刚度要好，连接可靠，最好采用铝板加工，同时要留有表层石膏余量。一般表层石膏厚度以10～30 mm为宜。

设计刮模工装及刮刀，刮刀要根据收缩量控制好尺寸。

d）刮制的石膏为高强石膏，为提高石膏的性能按如下比例配制：石膏∶水泥∶水∶酒精＝76∶90∶25∶5。水泥对石膏起增强作用，酒精对刮制石膏起缓凝作用。

e）刮制时芯模旋转要先慢后快，石膏要先干后稀，最后阶段要紧密注意模上已刮石膏的膨胀量，同时用稀石膏做

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

封孔处理。

f) 刮好的石膏一般自然放置7～10天即可使用。使用前要用细砂纸轻轻打磨芯模表面，做隔离处理。

此类芯模重量轻、重复性好、制造成本低，已成功地应用在多种火箭发动机壳体之中，国外也有许多成功应用的先例。

石膏芯模的尺寸精度一般由刮刀决定，有时也可通过二次加工达到尺寸要求，特别是一些网格结构制品，通过二次加工形成网格槽，制得网格结构制品。

④ 砂芯模　砂芯模用于制造小型橡胶衬里的压力容器，仍然需要与刚性金属芯轴组合而成。

a) 设计加工制作砂芯模模具，可将结构分成两瓣，两瓣之间要有止口定位，为防止砂芯模在包覆缠绕过程中径向转动，两瓣上都应设计定位键。

b) 砂子一般选用粒度0.60～0.20 mm（30～80目）的江砂或石英砂，用筛子筛好后晾干备用。

c) 将聚合度约500的聚乙烯醇颗粒与热水按1:4的比例溶化开。溶化过程中可加热搅拌，但一定要溶化均匀。

d) 把砂芯模模具涂好脱模剂后，将聚乙烯醇溶液与砂按10:100的比例拌匀。

e) 将拌匀的砂料填入模腔之中，注意边填边捣实，填满捣实后将上口处刮平。

f) 将芯模及模具一起放入烘箱之中，在110℃条件下烘6 h脱模。

g) 将制好的两瓣模拼到芯轴上，用夹紧盘将其固定，旋转砂芯模并用石膏刮平口缝，晾干后用细砂纸轻轻打磨芯模表面，去除附着物。

h) 包覆内衬之前，要做封孔处理，有条件的可用聚四氟乙烯带做隔离处理。

用此方法制作的砂芯模已广泛应用，适合用于小批量产品，产品尺寸稳定较好，脱模容易，只需用温水倒入即可将聚乙烯醇溶化掉。得到比较光洁的容器内壁，芯模结构简单制作容易。

4.3　缠绕机

纤维缠绕机是纤维缠绕技术的重要部分。制品的设计意图和性能通过缠绕机实现，按制品种类不同可分为管道缠绕机、球形容器缠绕机、环形容器缠绕机、罐形容器缠绕机、连续管道缠绕机。按其控制形式可分为机械式缠绕机、数控缠绕机和微机缠绕机，实际上也是缠绕机发展的三个阶段，但是目前主要是机械式和微机控制缠绕机在大量使用。

一般来说，复合材料工程师并不要求能够设计制造缠绕机，虽然在复合材料发展初期，复合材料工程师都是通过自己设计和制造缠绕机来实现最终制造出满意产品的目的，但目前随微机控制缠绕机的出现，缠绕机的制造越来越专业化了，复合材料工程师已不能同时再制造复杂的设备了。

尽管如此，对设备的要求仍需由复合材料工程师提出来，或复合材料工程师必须清楚设备的功能对缠绕产品的意义。因此对缠绕设备的介绍主要是介绍缠绕机各种功能。

（1）缠绕机的结构功能

缠绕机是由主机、浸胶槽，纱架构成。主机是由两大运动单元组成，一个是主轴，芯模就是夹持在主轴上，通过主轴的旋转作回转运动；另一个是小车，小车携带绕丝嘴（和胶槽），完成沿主轴向的往复运动和其他运动。缠绕纤维通过丝嘴，随小车与主轴有规律的相对运动。将纤维缠绕至芯模上。主轴的转动与小车的往复运动是缠绕机的主要运动，它完成总体的纤维分布，而小车上丝嘴还要完成伸臂和翻转等运动细节。纤维在缠绕到芯模上之前要经过胶槽浸胶，浸胶质量通过控制胶槽完成，胶槽对纤维的张力也有微量的调解作用。输出纤维的单元是纱架，纱架的功能是存放和输出纤维，纱架对纤维的张力应具有控制和调节功能。

一般来说，以上三个单元就可以完成缠绕成形了。图6.2-25为缠绕机结构原理示意图。

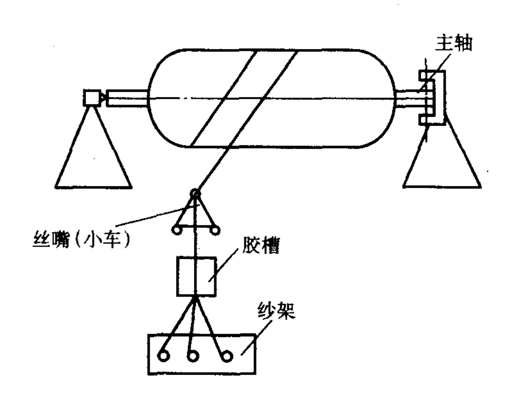


图6.2-25　缠绕机的基本结构

（2）主机功能

1）几何尺寸　主机必须提供可生产产品的尺寸范围，如夹持长度、夹持重量和产品直径，以及夹持方式和夹持轴的直径。

2）缠绕角可调范围　缠绕角是缠绕在芯模上的纱带与芯模子午线或母线间的夹角，缠绕角极限范围是0°～90°，缠绕角可调整的范围越大，缠绕机的适应性越强。根据所生产的产品不同可适当缩小调节范围，一般压力容器类缠绕机范围在10°～90°之间，而管道缠绕机在50°～90°之间即可满足使用要求了。

3）自由度　缠绕机工作时，丝嘴要与芯模表面产生相对位移，才能使纤维缠绕在芯模表面，如果仅夹持芯模的主轴转动，纤维只能在芯模表面缠绕一个环形轨迹。这时缠绕机只有一个自由度或单轴，只有在主轴转动的同时小车沿轴向移动，才能实现最基本的设计线型缠绕，此时缠绕机具有两个自由度，叫两轴。纤维每一个可移动的方向就是一个自由度或一个轴，自由度越多可实现的缠绕方式就越复杂。一般机械式缠绕机只有二到三个自由度。对于管道或径向尺寸变化不大的产品有两个自由度就可以了。而对于缠绕大尺寸容器则三个自由度是基本的。对于高性能的压力容器，更高的自由度数量是质量的保证。机械式缠绕机一般只能实现两自由度运动而增加自由度将使设备复杂化，以前曾设计并生产出带有丝嘴的伸臂运动（第三自由度）的缠绕机，但很快使被具四个自由度的数控缠绕机所取代了。微机控制缠绕机出现后，使实现多自由度运动变得更简单。目前有资料报道已研制出十几个自由度的微机控制缠绕机，但从使用角度看只具有理论意义。

国际市场商品化的缠绕机达到了六轴。通常有如下划分：

a）主轴－芯模轴（C），使芯模作回转运动

b）小车水平轴（Z），使丝嘴沿芯模轴向作往复运动

c）伸臂轴（X），使丝嘴沿芯模的径向运动

d）伸臂升降轴（Y），使丝嘴作垂直于伸臂轴和主轴方向的运动

e）丝咀翻转轴（A），使丝嘴绕伸臂轴转动

f）丝咀扭转轴（B），使丝嘴绕升降轴转动。

图6.2-26缠绕机多轴运动示意图。

自由度的作用一是使纤维按设计的轨迹绕于芯模表面，另一个是使一束纤维经丝嘴后形成的纱片能平展地铺放于芯模表面，也就是说是运动轨迹的精确控制。

（3）浸胶槽

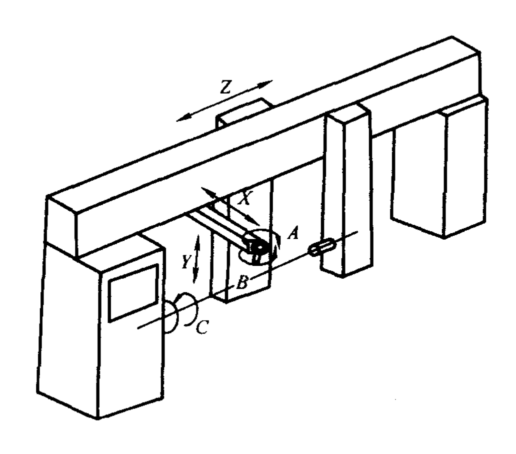


图 6.2-26 缠绕机多轴运动示意图

在湿法缠绕时胶槽与缠绕机同时工作，在干法缠绕时胶槽独立于缠绕工作之外。这里主要介绍湿法缠绕时胶槽的作用。

顾名思义，胶槽是使纤维浸渍胶液的装置。因此纤维浸渍的质量和带胶量都取决于胶槽，换言之胶槽必须能够控制纤维的浸渍质量和含胶量。图 6.2-27 是胶槽工作结构简图。

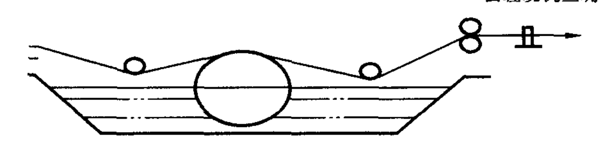


图 6.2-27 胶槽的基本结构

影响纤维浸渍质量的是胶液黏度，纤维在胶槽中的浸渍时间，纤维表面处理质量等。纤维的表面处理是由生产纤维的厂家完成的。在缠绕工艺中可以控制和调解的只有胶液的黏度和浸渍时间。胶槽对黏度的控制是通过胶槽的加热装置来实现；胶槽可以通过增加一些刮胶，挤压辊子来进一步改善浸渍质量。

对不同的树脂体系，不同的化学、物理和工艺性能，必须将其与胶槽的功能结合起来综合考虑，才能获得优质缠绕制品。

总之胶槽具有通过调解温度来改善胶液黏度功能，完成和改善浸胶的功能和有限的施加和调解纤维张力的功能。

(4) 纱架和张力控制

纱架是缠绕纤维的存放供给装置，除此之外纱架还要具有张力的施加与控制功能。纱架的张力控制功能对于缠绕成形来说非常重要，缠绕张力的确定和实施是纤维缠绕技术的重要组成部分。

大型工艺管道和储罐的缠绕成形，用的是大 tex 的内抽头纱，在缠绕中虽也需进行张力的施加与控制，但比较粗糙，实现也比较简单，即通过杆系摩擦来实现。而缠绕压力容器等高性能制品大都使用外抽头纱，对张力的控制要求非常精确，因此张力施加与控制就比较复杂了。

对于外抽头纱的缠绕张力控制，是将纱团夹持在张力器上，在缠绕时张力器可以对旋转的纱团进行制动以使退绕的纤维产生张力。

小角度壳体缠绕由于缠绕规律要求小车在端部停留较长时间，如果小车使用无伸臂机构的纯机械式的链条缠绕机，将产生大幅度的回纱松弛现象，这将严重影响正常缠绕成形以及制品的力学性能。

解决端部松线问题的一个古老简易的办法就是在小车“龙门架”上使用重锤的回拉装置，将松弛了的纤维绷紧。这实际上是采用了被动的补偿处理。

应用数控式缠绕机的伸臂运动机构，虽然能够较大程度缓解了端部的松线弊端，但是出纱速度的非均匀性依然是个问题；缓解端部松线还有伸臂机构上气动“勾腿”装置，它有重要的辅助作用。在纤维缠绕中对纱线的输出不但提出“恒张力”的要求，还有“恒速度”的控制问题。

1) 开环张力控制器　张力控制系统可根据其结构、用途及性质不同而分类。如果根据所用元器件的物理性质可划分为机械式、液压式、气动式和电子式四类。

其实一个复杂的张力控制体系常常是几种类型的组合。若根据自动调节理论可分为开环式和负反馈闭环式两类。还有许多种其他类型划分法，这里不一一列举。

开环式张力器一般不加入外功率源，如前文所述，纤维通过圆柱体表面绕过一次或数次，称为缓冲式张力器；带有勾腿用来改变纤维对圆柱体包角的可以称为补偿式张力器，它们借以产生纤维张力的本质是依赖于摩擦。

图 6.2-28 是这一类型张力器的一个典型实例：不难看出这一类张力器在张力增加时，纱线将导纱器 D 的位置移动，使纱线和张力器的圆柱 A 形成的接触角由 α 减少到 β，从而降低了张力。

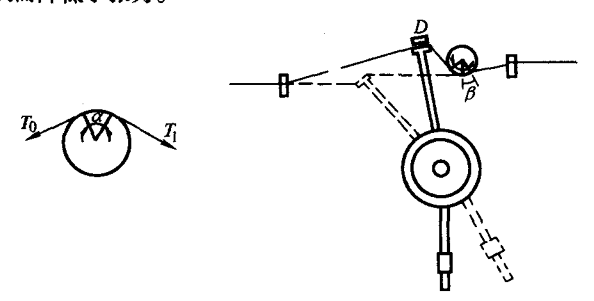


图 6.2-28

传统的广泛应用的一类开环式补偿式机械张力器较简单的是弹簧力平衡张力，如图 6.2-29 所示。

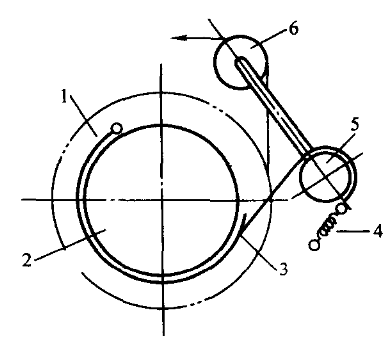


图 6.2-29

张力器的摩擦制动轮 2 与纱团 1 同轴联结在一起，摩擦带 3 一端固定于张力底盘上，反馈盘绕于摩擦轮和活动铰支轴 5 之上，且于轴锁定，另一端则与拉力弹簧 4 相接。纱线从导向轮 6 引出。导向轮 6 与杆件及铰支轴组成一个沿铰支轴心摆动的平衡构件。力平衡图如图 6.2-30 所示，N_0 为弹簧预紧力，N_2 为摩擦带的刹车预紧力。

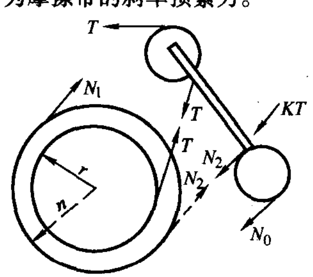


图 6.2-30

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

$$N_2 = N_0 - KT$$

式中，T 为纤维张力；K 为系数

$$K = k(L + r_1)/r_1 (\text{粗略分析取 } k = 1)$$

由摩擦力 Euler 公式得

$$N_1 = N_2 e^{\mu\theta}$$

制动力矩

$$M = (N_1 - N_2)R = N_2(e^{\mu\theta} - 1)R$$

张力产生的力矩 $T \cdot r$ 将与制动力矩平衡，于是得张力 T 的关系式为

$$N_2(e^{\mu\theta} - 1)R = T \times r$$

式中，R 为张力器制动轮半径。

于是，得张力 T 的关系式为

$$T = \frac{N_2(e^{\mu\theta} - 1)R}{r}$$

式中，r 为纱团半径；θ 为摩擦带在制动轮上的包角；μ 为与轮的摩擦系数。

纱团在使用中半径逐渐减小，因此张力 T 渐增，这对纤维缠绕成形工艺尤为不利，就更谈不上希望层次间张力递减的要求了。但是，公式中刹车预紧力 N_2 也在变化，显然随着张力了的增大而减小，如此在理论上可使张力保持不变。

2）闭环张力控制　如果要对纤维缠绕张力进行精密控制，就必须使整个张力装置构成带有测量放大、调节等环节的负反馈闭环，如图 6.2-31 所示。

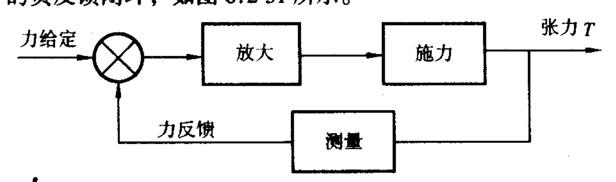


图 6.2-31

图 6.2-32 绘制出纤维缠绕纱线的退解、浸渍过程框架图，在退解部分详细描绘了张力控制环节。

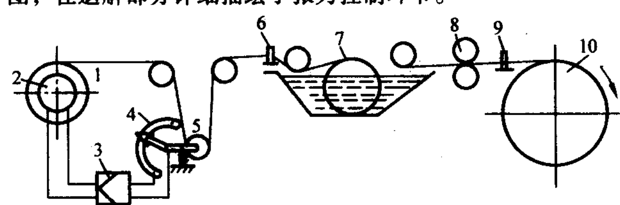


图 6.2-32

1—纱团；2—力矩电机；3—放大器；4—电位器；5—三点式测力轮系；6—分纱梳；7—上胶辊；8—刮胶器；9—集束丝嘴；10—缠绕壳体

① 施力结构　有外加功率源的张力器不会再使用简单弹簧之类器件作为执行机构，一般有两种有源器件常被使用：滑动磁粉离合器和各种电动机。

a）滑动磁粉离合器　滑动磁粉离合器的力矩-电流曲线的线性度良好，近似于直线。它常应用于低张力系统中，由于其响应时间较长（0.1s 左右），快速性不良，因此在高精度张力系统中难以满足其动态特性要求。

b）电动机驱动　在张力控制系统中，对速度和张力均有要求的常使用直流调速电动机和力矩电机作为驱动机构。

力矩电动机的机械特性 M-N（转矩-转速）特性较软，即转矩由最小变至最大时，转速迅速降低，这一特性可用于收卷过程中的张力控制以及稳定纱线速度。

制动转矩 M 为　$M = T \cdot r$

式中，T 为纱线的张力；r 为纱团的半径。

纱线的速度 V 为

$$V = 2rn\pi$$

$$n = V/2\pi r$$

式中，n 为纱团转速。

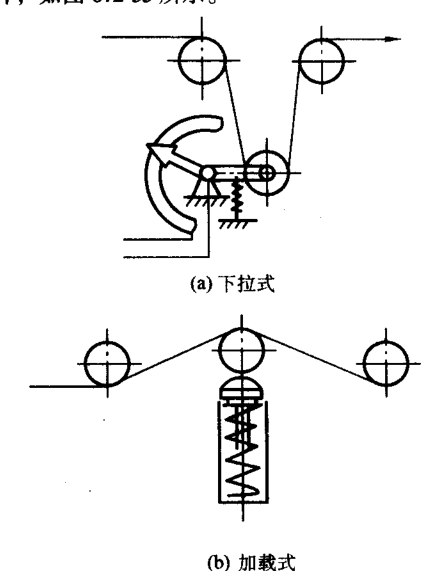
由以上二式得　$M = TV/2\pi n$

公式右端项的分子是张力 T 与线速度 V 的乘积，将其中任一项锁定，而另一项可由力矩电动机的转矩机械特性中很快地由 M-N 曲线来确定。

采用力矩电动机可采用微处理器电子技术实现即时反转。即时反转再附以勾腿机构就可以完全解决纤维缠绕中端部因超长而带来的回纱松弛的难题。其原理是由测得的位移信号与给定信号比较后作为输入，利用单片微处理器的两路 HSO 输出产生二路脉冲宽度可调信号，经放大后输出到力矩电机，根据两路信号的互补关系不但使电机可以正转，也可以反转以及停止转动。这样就给解决松线问题创造了基本条件。

② 测量装置

a）跳线辊　跳线辊装置一般采用三点式跳线辊作为张力测量的主要构件，三点式构件前、后两辊的位置为固定圆柱件，而中间由能够上、下移动的活动辊构成，根据对测量元件加载方式又可区分为弹簧下拉式跳线辊和压缩加载式跳线辊两种，如图 6.2-33 所示。



(a) 下拉式

(b) 加载式

图 6.2-33　脉冲控制方式

b）张力检测　下拉式跳线张力检测装置一般由跳线辊、下拉弹簧和精密多圈电位器组成。电位器是检测元件，张力变化时将引起活动辊位置浮动，于是带动电位器中间抽头角位移所转化的电位信号反馈给功率放大器，最终由执行机构重新调节张力和线速度，以期达到新的平衡。

在加载式结构中，最适宜的是气缸作为加载承受器件。这类器件有蓄能和对速度变化缓冲的功效。

测量装置的测量精度直接影响到张力的控制精度。选用力传感器则有响应快、精度高和位移量小的优点，这适宜于高速、高精度的张力系统。常用的力传感器有一应变式和线性电压差动传感器。

电阻应变式传感器是由粘贴有应变片的弹性元件与若干应变片组成。应变片搭成桥式平衡电路。只要弹性元件受到张力作用而变形，必导致黏附于其上的应变片因变形而发生电阻变化，从而产生不平衡的正比于变形值的电学信号。这间接显示了被测张力。

电压差动式传感器以间接形式将张力值转化为电学信号。

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

③ 功率放大与调节器 传统的功率放大线路可采用可控硅（SCR），但是现在多采用脉冲宽度调制（PWM）线路。PWM的基本原理是利用大功率场效应管开关时间的控制，将直流电转换成一定频率的方波电压加在制动电动机电枢的两端，改变电枢的平均电压，就达到了调节输出的要求。

PWM比SCR的优越性如下：

a）电流稳定性好，

b）电流线性度好，

c）控制线路简单。

在张力控制中，最大困难在于被控制对象数学模型的不确定性，应用常规硬件组成的PID调节器难以使张力始终平衡，然而如果利用微机数字调节器，则在参数选择上灵活得多，因为软调节器是易于改变参数值的程序段。使用单片机不失为一种灵活、有效和经济的手段。

4.4 成形工艺

成形工艺考虑的要素是线型的设计、铺层的设计、工艺参数的确定与控制等。

（1）缠绕规律与线型设计

在采用纤维缠绕成形工艺制造的各类产品中，一类重要的产品是（玻璃钢）内压容器。一般为有封头的圆筒形容器、球形容器及环形压力容器。除容器之外，一些复合材料结构件也可采用缠绕工艺成形，以求获得较高的结构性能。玻璃钢缠绕成形制品的形状多种多样，但任何形式的缠绕都是由芯模与丝嘴相对运动完成的，如果纤维是无规则地缠，势必出现纤维在芯模上形成间隙或重叠，以及纤维滑线不稳定的现象，因此要求芯模和丝嘴应按一定的规律运动，达到纤维既不重叠，又不离缝，有规律地均匀连续布满芯模表面，并且在缠绕张力作用下，纤维在芯模表面仍稳定不打滑。满足这些条件的芯模与丝嘴的运动，就是缠绕规律。缠绕规律，应包括线型规律和芯模与丝嘴的运动规律。所谓线型规律就是纤维轨迹在芯模表面的分布规律。这种规律首先要遵守测地线原则，其次是可重复原则和均匀布满原则。满足这三个原则的线型在应用于实际缠绕时才能使纤维稳定均匀地布满制品表面。在实际缠绕时，纤维要按线型规律布置，这种纤维布置是通过缠绕机来实现的，实现线型规律的缠绕机的运动规律，就是缠绕机主轴与小车的速比。即芯模与丝嘴的运动规律。缠绕规律可归结为三种：环向缠绕、平面缠绕和螺旋缠绕。

① 环向缠绕 环向缠绕就是沿容器圆周方向的缠绕，其线型规律是纤维的轨迹在芯模直线段以一定螺距的螺旋线分布，其缠绕规律是芯模绕自己的轴线匀速转动，丝嘴在平行于芯模轴线方向作直线运动，芯模每转动一周，丝嘴移动一个纱片宽度（即螺距），如此循环下去直至纱片均匀布满芯模圆筒段的表面。环向缠绕的特点是：缠绕只能在筒身进行，邻近纱片相接但不相交。

② 平面缠绕 平面缠绕，其线型规律是纤维的轨迹为一个与芯模轴成很小夹角的平面与芯模相交后在芯模表面形成的曲线。考虑到均匀布满原则，线型围成的"平面"并非是一个纯粹的平面。缠绕时丝嘴在固定平面内围绕芯模做匀速圆周运动，芯模绕自己轴线慢速旋转，丝嘴每转一周，芯模转过一个微小的角度，反映在芯模表面上是一个纱片宽度，纱片与芯模纵轴组成的角度为缠绕角，对于小极孔柱形压力容器，平面缠绕可实现0～25°左右的小角度缠绕并使纤维获得较高的纵向强度发挥系数，对于球形容器，平面缠绕可获得0～90°全范围的缠绕角度，是球形容器成形使用的唯一一种缠绕规律。

③ 螺旋缠绕 螺旋缠绕也称测地线缠绕，其线型规律是其轨迹在筒身段以与母线成恒定的夹角，在封头上其轨迹符合测地线规律分布；主轴与丝嘴的运动规律为缠绕时芯模绕自己的轴线转动，丝嘴按要求速度沿芯模轴线往复运动，于是在芯模的筒身和封头上就实现了螺旋缠绕。

在螺旋缠绕中，纤维缠绕不仅在筒身上进行，也在封头上进行。纤维从容器一端的极孔圆周上某点出发，沿着封头曲面上与极孔圆相切的曲线绕过封头，随后，按螺旋缠绕纤维轨迹绕过圆筒段，进入另一端封头，到达和极孔相切的切点再返回到开始的封头，如此循环下去直至芯模表面均匀布满纤维为止。

1）线型（分析与设计） 讨论线型之前，必须介绍几个重要的概念，了解这些概念，才能进一步了解线型。

① 切点 螺旋缠绕时，纤维由筒身或封头某点起始在芯模上进行缠绕，当纤维布满芯模表面一层后我们不难发现在封头顶端围绕旋转轴形成一个纤维包络圆，我们把这个包络圆叫极孔，而每条经过封头的纤维都有一点与极孔相切，这就是螺旋缠绕线型描述中所说的切点，从讨论一个完整循环在极孔切点的分布便可以了解和掌握缠绕规律。

② 一个完整循环的概念 纤维从容器 A 端的切点 1 出发绕到 B 端切点 $1'$，再从 $1'$ 绕回到 A 端切点 2，再绕到 B 端切点 $2'$，……这样经过若干次往复（例如 n 次，$n=1, 2, 3, \cdots$ 每端有 n 个切点）又回到起始切点 1 时，我们称之为完成了一个完整循环的缠绕。显然，在此期间，要使纤维均匀有规律地布满芯模表面，芯模转过的角度必须为 360°或 360°的整数倍，即芯模转过了一转或若干转。随后，使纱片超前或滞后起始切点 1 一定距离，再开始第二个循环的缠绕。

③ 纤维在芯模上均匀布满的充分必要条件 由于芯模上的每一根纱片都对应着极孔圆周上的一个切点，因此只要满足条件：(a) 完成一个完整循环缠绕的诸切点等分极孔圆周；(b) 相邻的两个完整循环缠绕的起始切点间的距离等于或小于纱片宽度［显然由于条件 (a)，其他相互对应的切点间的距离也等于或小于纱片宽度］，就可保证在经过若干个完整循环的缠绕后纱片能够一片挨一片地有规律地均匀布满整个芯模表面。这样一来，对于纤维均匀绕满芯模表面的规律的研究，就可通过完成一个完整循环缠绕规律来解决，而完成一个完整循环的缠绕规律，又可以通过诸切点在极孔圆周上出现的分布规律来解决。

假设纤维从封头 A 极孔上的一个切点起始，经过筒身，封头 B 的极孔、筒身再回到封头 A 至极孔时，芯模转过了 $(k/n+N)$ 圈，式中 N 为正整数，表示芯模转过的整数圈数，k/n 是真分数，表示芯模转过的非整数圈数。如果纤维一个往返，芯模转的圈数正好是整数，则纤维终点与起点重合，这就是单切点线型；若芯模转过 N 圈又 1/2 圈回到起始极孔，这时起始切点与终止切点相隔 180°，纤维需要两个往返，才能回到起始切点处，这就是双切点线型。同理，当纤维往返一次芯模转过了 N 圈又 k/n 圈，纤维经 n 个往返才能回到起始切点处，这时的线型为 n 个切点线型，当 n 大于等于 3 以后缠绕时每个切点出现的顺序就有 k 种情况，图 6.2-34 给出了 5 切点线型，切点在极孔上出现的顺序为 1/5，2/5，3/5，4/5 等四种情况。

图 6.2-35 给出 3 种切点的线型纤维在封头处的分布示意图。

由 $k/n+N$ 可知，当小车与丝嘴作了 n 次往返后纤维将回到起点位置，这时我们说完成了一个完整循环。

缠绕规律的描述上也有人习惯用纤维一个往返芯模转过的角度来描述，如 $(k/n+N)\,360°$，但用于速比讨论时仍然转换成用圈数描述。

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

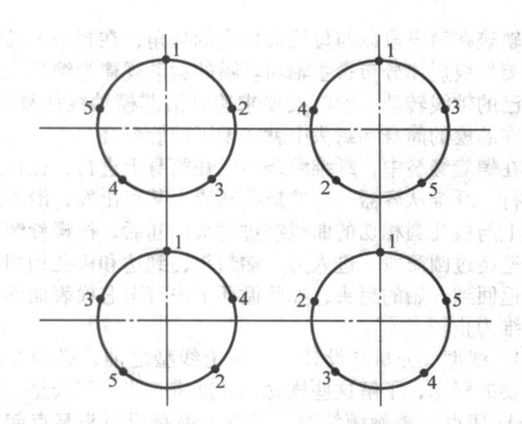


图 6.2-34 $n=5$ 时初始切点的排列顺序

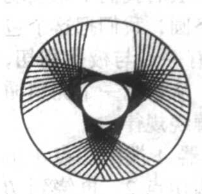
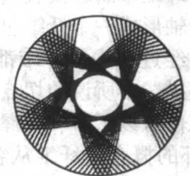
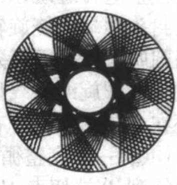




图 6.2-35 封头极孔圆上 3 种切点线型

④ 微增量的概念 上面介绍了线型的特点及规律，但仅此还不能保证纤维布满芯模表面。按上面缠绕规律，当纤维完成了一个完整循环后就回到了起始点，若持续下去的纤维沿第一循环走过的轨迹缠绕下去，将形成在原轨迹上的不断重叠，因此要想使纤维布满表面还必须在完成第一个循环后纤维与起始循环在圆周方向错开一个微小的角度，这个角度转换到筒身圆周就是一纱片宽度除以 $\cos\alpha$ 大小的弧长。或由圈数表示为：$b/(D\pi\cos\alpha)$圈，b 为设计纱片宽；α 为纤维与轴向母线的夹角；D 为芯模直径。

将此微增量与缠绕线型公式结合起来则得：$(k/n+N)\pm b/(nD\pi\cos\alpha)$，微增量前的 ± 是第二循环与起始点错开的方向有关，因为丝嘴往返 n 个循环才有$b/(D\pi\cos\alpha)$，所以一个循环有 $b/(nD\pi\cos\alpha)$。

2）转速比

① 转速比 缠绕规律是通过缠绕机完成的，我们必须将缠绕规律转化成缠绕机的运动参数方能实现缠绕成形，缠绕机的运动主要是由小车（丝嘴）与芯模轴按比例的运动完成的。

我们将完成一个完整循环缠绕时芯模转数与小车（丝嘴）往返次数之比定义为转速比，简称速比，即

$$i_0=(k/n+N)$$

考虑到微增量，有 $i=i_0+\Delta i$

根据上述分析可知 $\Delta i=b/(nD\pi\cos\alpha)$，则：

$$i=(k/n+N)+b/(nD\pi\cos\alpha)$$

有了这个速比的关系，我们就可以指令缠绕机按要求的"i"进行工作了。对于机械缠绕机是通过调整挂轮来使小车与主轴的转速比符合"i"值，对于计算机控制缠绕机，大部分工作已由缠绕机制造商完成了，复合材料工程师在缠绕时只需提供芯模的几何参数和缠绕参数需要的缠绕角、纱片宽等即可获得满意的线型，完成缠绕成形。

尽管如此对于中间的设计计算过程我们仍需进行了解，这一点对复合材料工程师非常必要。

② 线型设计 对具体制品的缠绕，我们可以将芯模视为由封头与筒身两个部分构成的，设有图 6.2-36 所示芯模。

按测地线缠绕原则在封头段有 $\sin\alpha=d/X$，d 为极孔直径；h 为封头高度；X 为封头任意高度处的直径；α 为该直径位置上的缠绕角。

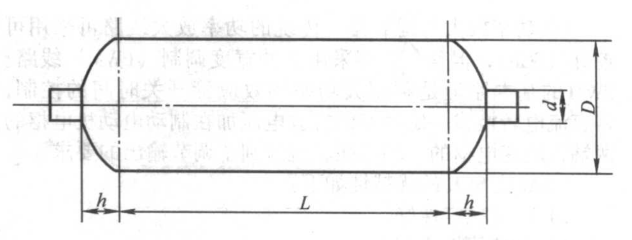


图 6.2-36 芯模尺寸

当 $X=D$（筒体直径）时，$\alpha=\alpha_0$，即在筒身段的测地线缠绕角为常量。按测地线缠绕规律缠绕，小车（丝嘴）一个单程，芯模转过的角度：

$$\theta_t=\gamma+\beta$$

式中，γ 为纤维完成筒身段单程缠绕时芯模转过的角度；β 为纤维完成一端封头缠绕时芯模转过的角度。

对于筒身段，有$\gamma=(L\tan\alpha/\pi D)\times360°$

对于封头段，有$\beta=2\{90°+\arcsin[(2h\tan\alpha-d)/D]\}$

封头转角 β 的计算公式是假定封头曲面上的纤维轨迹位于一个和芯模旋转轴交角为α 并与极孔圆周相切的平面内求得到的。理论和实验证明，对于大多数通常使用的封头曲面，计算结果是可以接受的。

由此芯模转角的计算公式可归纳为：

$$\theta_t=\frac{L\tan\alpha}{\pi D}\times360+2\left(90°+\arcsin\frac{2h\tan\alpha-d}{D}\right)$$

小车（丝嘴）一个往返的芯模转角有：

$$\theta_n=2\theta_t=2\left[\frac{L\tan\alpha}{\pi D}\times360+2\left(90°+\arcsin\frac{2h\tan\alpha-d}{D}\right)\right]$$

转换成芯模转过的圈数有：

$$\frac{\theta_n}{360°}=\frac{2L\tan\alpha}{\pi D}+1+\frac{\arcsin\dfrac{2h\tan\alpha-d}{D}}{90°}$$

以上即为产品的线型设计计算的公式。为保证纤维有规律均匀布满芯表面，上述求得的芯膜转角或芯膜转过的圈数，必须满足下式要求

$$\frac{\theta_n}{360°}=i_0=k/n+N$$

表 6.2-18 列出了 6 切点内 i_0 与 θ_n、n、k、N 之间的关系，可在线型速比设计时查阅。

(2) 铺层设计

铺层设计是由制品的几何形状、结构性能要求所决定的。对于有内衬压力容器，一般采用网格理论，对于无内衬及一些缠绕结构制品，采用层板理论结合有限元分析。目前应用有限元分析的方法对一些复杂结构的铺层、补强等进行设计有很好的精度，成效显著。

在这里我们主要介绍以网格理论为基础压力容器的铺层设计。

1）网格理论 对于圆筒形薄壁内压容器来说，在一定内压 P 的作用下，其结构周向和纵向的内力应为：

$$N_\theta=PD/2$$
$$N_L=PD/4$$

得 $N_\theta=2N_L$

网格理论假设，在内压作用下，结构的受力由纤维承担，树脂的作用可以忽略。我们可以假设在一单位微元上，纤维分布如图 6.2-37 所示。

则有：

$$N_\theta=\sum_{i=1}^{n}t_{fi}\sigma_f\sin^2\alpha_i$$

$$N_L=\sum_{i=1}^{n}t_{fi}\sigma_f\cos^2\alpha_i$$

表 6.2-18 切点数 n 与 k、N 的关系

切点数 n	k \ N	0	1	2	3	4	5	6	7	8
1	1	360° / 1/1	720° / 2/1	1 080° / 4/1	1 440° / 4/1	1 880° / 5/1	2 160° / 6/1	2 520° / 7/1	2 880° / 8/1	3 240° / 9/1
2	1	180° / 1/2	540° / 3/2	900° / 5/2	1 260° / 7/2	1 620° / 9/2	1 980° / 11/2	3 240° / 13/2	2 700° / 15/2	3 060° / 17/2
3	1	120° / 1/3	480° / 4/3	840° / 7/3	1 200° / 10/3	1 560° / 13/3	1 880° / 16/3	2 280° / 19/3	2 640° / 22/3	3 000° / 25/3
	2	240° / 1/3	600° / 5/3	960° / 8/3	1 320° / 11/3	1 680° / 14/3	2 040° / 17/3	2 400° / 30/3	2 760° / 23/3	3 120° / 26/3
4	1	90° / 1/4	450° / 5/4	810° / 9/4	1 170° / 13/4	1 630° / 17/4	1 890° / 21/4	2 150° / 25/4	2 610° / 29/4	2 870° / 33/4
	3	270° / 3/4	630° / 7/4	990° / 11/4	1 350° / 15/4	1 710° / 19/4	2 070° / 23/4	2 430° / 27/4	2 790° / 31/4	3 150° / 35/4
5	1	72° / 1/5	432° / 6/5	792° / 11/5	1 152° / 16/5	1 312° / 21/5	1 872° / 26/5	2 332° / 31/5	2 592° / 36/5	2 952° / 41/5
	2	144° / 2/5	504° / 7/5	864° / 12/5	1 224° / 17/5	1 584° / 22/5	1 944° / 27/5	2 304° / 32/5	2 664° / 37/5	3 024° / 42/5
	3	216° / 3/5	576° / 8/5	936° / 13/5	1 296° / 18/5	1 556° / 23/5	2 016° / 28/5	2 776° / 33/5	2 735° / 38/5	3 096° / 43/5
	4	288° / 4/5	648° / 9/5	1 008° / 14/5	1 368° / 19/5	1 728° / 24/5	2 088° / 29/5	2 448° / 34/5	2 800° / 39/5	3 168° / 44/6
6	1	60° / 1/6	420° / 7/5	780° / 13/5	1 140° / 19/6	1 500° / 25/6	1 860° / 31/6	2 220° / 37/6	2 580° / 43/6	2 940° / 49/6
	5	300° / 5/6	660° / 11/6	1 020° / 17/6	1 380° / 23/6	1 740° / 29/6	2 100° / 35/6	2 460° / 41/6	2 820° / 47/6	3 180° / 53/6

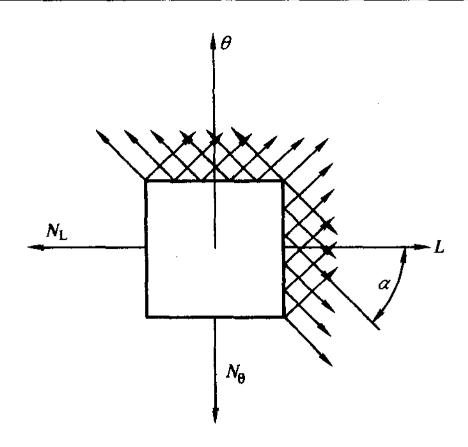


图 6.2-37

对于单螺旋缠绕，即只有一种缠绕角度的缠绕（$n=1$）

$$N_\theta = t_f \sigma_f \sin^2\alpha$$

$$N_L = t_f \sigma_f \cos^2\alpha$$

由 $N_\theta = 2N_L$ 可得：

$$\sin^2\alpha = 2\cos^2\alpha$$

$$\tan\alpha = \sqrt{2}$$

$$\alpha = 54.735°$$

这种缠绕角最常用于玻璃钢管道的缠绕结构。

对于压力容器，大都采用双螺旋缠绕，即一个纵向的缠绕结构与一个环向的缠绕结构。环向缠绕角近似地等于 90°（$n=2$）

$$N_\theta = t_{f\theta}\sigma_f + t_{f\alpha}\sigma_f \sin^2\alpha$$

$$N_L = t_{f\alpha}\sigma_f \cos^2\alpha$$

式中，σ_f 为纤维的强度；$t_{f\theta}$ 为环向缠绕层厚度；$t_{f\alpha}$ 为纵向缠绕厚度；α 为筒身段缠绕角，由 $\sin\alpha = d/D$ 来确定，在给定的内力条件和几何尺寸下，$t_{f\alpha}$、$t_{f\theta}$ 便可以求得。一般情况下，纵向纤维强度发挥效率小于环向纤维，因此在设计时还要乘以纵向发挥系数 C，C 一般为 0.75 ~ 0.95，具体由工艺试验确定。

2）铺层设计　经过网格设计后可以得到缠绕结构总的纤维厚度 $t_{f\alpha}$、$t_{f\theta}$。但一般情况下 $t_{f\alpha}$ 与 $t_{f\theta}$ 都是缠若干循环累计达到，这主要是由线型稳定因素、纤维强度发挥效率等工艺因素决定的。此时有 $t_{f\alpha} = \sum_{i=1}^{m} t_{f\alpha i}$，$t_{f\theta} = \sum_{i=1}^{m} t_{f\theta i}$。

对已知线密度的粗纱可计算单位宽度纱片上的粗纱根数

$$S_\theta = \frac{t_{f\theta i}\rho \times 10^5}{tex}$$

$$S_\alpha = \frac{t_{f\alpha i}\rho \times 10^5}{2tex}$$

式中，S_θ 为环向层单位宽度纱片的粗纱根数（即纱团数）；S_α 为纵向层单位宽度纱片的粗纱根数（即纱团数）；长度单位取 cm；重量单位取 g。

对于环向层数，有：

$$n = t_{f\theta}/t_{f\theta i} \text{ 得 } t_{f\theta i} = t_{f\theta}/n$$

对于纵向层数，有：

$$m = t_{f\alpha}/t_{f\alpha i} \text{ 得 } t_{f\alpha i} = t_{f\alpha}/m$$

式中，m、n 分别为纵向、环向层的层数，是由考虑纤维层的总厚度和其他一些工艺参数确定的，$t_{f\alpha i}$ 为单层纵向层的

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

厚度，$t_{\theta i}$为单层环向层的厚度，ρ 为纤维的相对密度。

简体的结构设计（网格理论）完成后，缠绕成形的基本工艺参数（如缠绕角、层数、纱宽、纱量等）就都确定了，但压力容器不只有筒体，还有封头，封头部分的结构性能也需要设计。由于缠绕成形的特殊性，有这样一种封头结构，它可以使以一定缠绕角缠绕的纤维在经过封头时既可以按测地线轨迹缠绕，又可以完全按任意点处（封头）内力分布来分布纤维，在封头各处纤维承受的应力相等，这就是均衡型封头，又叫等张力封头。其形状表达式为第三类椭圆积分，只可化为差分方程，用计算机求解

$$\bar{y} = -\int_1^{\bar{r}} \frac{\bar{r}^3}{[(\bar{r}^2-1)(\bar{r}^2-a_2)(\bar{r}^2-a_3)]^{1/2}} \mathrm{d}\bar{r}$$

式中，$\bar{y}$ 为 y/R，$\bar{r}$ 为 r/R

$$a_2 = \frac{1}{2}\left[\left(1+\frac{4\bar{r}_0^2}{1-\bar{r}_0^2}\right)^{1/2} - 1\right]$$

$$a_3 = -\frac{1}{2}\left[\left(1+\frac{4\bar{r}_0^2}{1-\bar{r}_0^2}\right)^{1/2} + 1\right]$$

$$\bar{r}_0 = r_0/R$$

上式的分析过程较繁琐，在此只做一般介绍。在封头处无论型面如何符合等均衡张力分布要求，理论上只能有一薄层纤维能达到这种要求，随缠绕层次、厚度的变化，封头形状就发生了改变，所以封头处的结构设计更依赖于试验。

（3）缠绕工艺

缠绕工艺包括使纤维浸胶，经过绕丝嘴缠绕于夹持在缠绕机的芯模上，按设计的速度、纱片、铺层完成缠绕，并经固化、脱模、修整等工序，最后获得满意的产品的全部过程。

在（2）中介绍了一些基本的设计计算方法，还需要对工艺参数进行进一步的设计确定。

1）铺层顺序　通过结构设计可以得到纤维总厚度参数 $t_{f\alpha}$、$t_{f\theta}$，但工艺上还要确定纵、环向纤维的分布次序，一般来说，根据总厚度，环向、纵向要分成若干层，纵向纤维在环向方向的张力分布小，对芯模形成的正压力小，若连续缠绕，纵向层次就会使缠绕层蓬松不实，含胶量大，强度发挥效率下降，因此缠绕时都是环向纵向交替铺层，用环向夹纵向于中间以求获得密实的结构。

例如可以采用 2 环→1 纵→2 环→1 纵→2 环→1 纵……2 环铺层顺序。

2）缠绕张力制度　在缠绕过程中，随铺层的递增，外层纤维在张力作用下将对内层纤维产生压力作用，若自始至终用单一张力缠绕，将发生内层纤维松弛现象，导致结构层强度降低。因此，工艺上要进行张力制度的设计。张力制度的设计包括：一是确定总结构中纤维的预应力大小；二是确定张力递减制度。张力递减应满足第一个要求，即在缠绕完成后，在厚度方向纤维的预应力是一致的。

纤维总的预应力确定要考虑两个方面的因素，一是内衬和芯模特性，二是纤维自身强度发挥。内衬若为金属铝衬里，在张力作用下将产生压缩变形，纤维张力大小应控制在不使内衬发生压缩破坏。若是橡胶衬里，则芯模的刚度应能保证承受纤维张力。纤维自身的情况是在一定的张力下才能充分取直。在张力的作用下，纤维各股都要有大体相等的张力，否则纤维强度也不能充分发挥。

考虑了以上各因素后，可给出一个环向缠绕张力公式：

$$T_{j\theta} = \frac{\left(\frac{E_0}{E_G}t_0 + t_{G\theta} + t_{G\theta}\sin\alpha\right)A\sigma_{G\theta}}{\frac{E_0}{E_G}t_0 + jt_\theta + 2Jt_\alpha\sin\alpha}$$

式中，$t_{G\theta}$为环向缠绕纤维总厚度；t_α、t_θ 分别为螺旋与环向缠绕单层纤维厚度；j 为环向缠绕层次代号；J 为第 j 层环向缠绕层次以里的实际螺旋缠绕层数；E_0 为内衬材料弹性模量；E_G 为玻璃纤维的弹性模量；t_0 为内衬厚度；α 为缠绕角；$T_{j\theta}$为第 j 层环向缠绕张力。

3）影响缠绕制品质量的工艺参数　缠绕成形过程主要由下列工序组成：芯模或内衬制造、胶液配制、纤维烘干和热处理（在空气湿度较大时）、浸胶、粗纱烘干（干法与半干法工艺，湿法无此过程）、缠绕、固化、修整、检验等。在上述工艺过程中每个环节都对最终产品的质量施加影响。

① 内衬和芯模　内衬或芯模的刚度影响纤维强度的发挥，影响张力制度的参数制定。原则上说内衬或芯模的刚度越大越好。刚度小在成形过程中纤维张力会产生较大幅度的松弛，刚度太小有时将不能承受纤维张力，芯模或内衬被破坏，使缠绕成形不能完成。

内衬或芯模对固化反应不能有不良影响，如芯模或内衬在固化过程中若有水释放，则有些树脂体系将不能充分固化，导致产品失效。因此固化时应尽可能除去芯模或内衬中的水分或使用耐水的树脂体系。

② 胶液配制　胶液配制要保证各组分用量精确，搅拌均匀，个别组分是固体树脂或黏度较大时还需要采用加热熔融或加热降低黏度处理，加热温度需严格控制以免组分性能失效或引起爆聚。

③ 纤维烘干　纤维烘干也是为了除去影响浸渍效果和固化质量的水分子。纤维烘干后其吸水速度很快，因此该工序应紧接浸胶工序。

④ 浸胶　胶液的黏度和温度对浸渍质量影响很大，胶液的黏度越大越不利于浸渍。且胶液黏度大，纤维带胶量大，制品的无效重量增加，并且缠绕于芯模的浸胶纤维在张力的作用下又不断将多余树脂挤出使张力松弛，实际的张力与设计相比大打折扣，结构性能无法按设计预计那样发挥出来。胶液黏度大，裹夹的气泡不易排除，降低结构的密实性，降低剪切强度。胶液的黏度一般在 200×10^{-3} Pa·S 左右最好。

⑤ 缠绕速度　缠绕速度是指的纱线的速度。缠绕速度影响生产效率，也影响制品质量。缠绕速度慢，生产效率低，缠绕速度太快，纱线浸胶时间不足，芯模转动过快，离心力作用，树脂向外迁移并洒溅，纱线速度最大不宜超过 0.9 m/s。当缠绕角较小时，纱线速度大，小车在端部返回时的冲击大，运行不稳。因此小车的速度一般不应超过 0.75 m/s，另外缠绕速度一旦确定便不应改变，缠绕速度的改变也会造成缠绕张力、含胶量等工艺参数的改变，影响制品质量。

⑥ 固化制度　树脂体系的固化，有常温固化和加热固化。对于高性能缠绕制品大都采用加热固化体系，树脂体系的固化制度直接影响制品的理化性能和力学性能。

固化制度由加热温度、升温速度、恒温时间诸参数构成。

a）加热温度　在用差热扫描量热仪研究树脂体系的固化反应时发现，一定的体系在不断升温的环境中总是在一定的温度下开始反应放热，在一定温度下达到峰值，一定的温度下放热结束，人们则将这三个特定的温度定为该体系的固化温度。只有在这些特定温度下，固化树脂体系才能获得最佳的性能。

b）恒温时间　制品质量大小不同，热容量就不同。因此固化温度下的恒温时间就不同，并且即使达到固化温度的区域，一定的时间也会使因位阻作用没有交联的基团有可能交联。足够的传热时间是树脂体系完全固化的必要条件。

c）升温速度　升温速度要平稳，不要太快。升温速度太快，固化反应激烈，溶剂等低分子物质急剧逸出而形成大量气泡。升温速度快，体系传热跟不上，固化反应不能同时

进行，造成收缩不均衡，将使制品变形或局部开裂，升温速度一般控制在0.5~1.0℃/min之间。

d）降温速度 降温也应缓慢均匀。由于玻璃钢热导率小，线膨胀系数又各向异性，沿纤维方向是垂直方向的1/10。降温速度过快也会因冷缩不均，温差大，造成结构开裂。

e）分层固化 对于结构厚度较大的制品还应采用分层固化制度。分层固化可以降低沿厚度分布的层间内应力；减少气泡堆积；隔绝芯模内衬对较外层玻璃钢结构的影响。

⑦ 切根与扩孔 在螺旋缠绕层次较多时，纵向纤维在极孔周围发生堆积，这种堆积使端头形状发生较大改变，不利于缠绕强度的发挥，有时堆积过大还会造成滑线，使线型崩溃。因此，在工艺上采用扩孔方法改善堆积情况。在工艺上，扩孔一般通过改变丝嘴对芯模表面的距离，或设计扩孔缠绕程序。改变丝嘴简便易行，改变纤维缠绕程序对计算机控制缠绕机来说是方便的，对机械式缠绕机来说十分麻烦，严重影响生产效率。

除以上介绍的6个因素需注意控制（考虑）外，还有张力因素。由于已有专门的章节介绍，在此就不赘述了。

4.5 应用

（1）压力容器

纤维缠绕压力容器是纤维缠绕技术应用中最重要的产品之一。这类产品通常是按网格理论设计，理论上纤维的强度没有任何浪费，可得到百分之百的发挥。产品的材料损耗很小，成形的制品不存在边角废料，若有相当的批量损耗甚至可忽略不计。纤维缠绕压力容器，可作为火箭发动机壳体，是目前国防和航天领域性能最高的发动机制造方案；用作救生用气瓶，既轻又有较高的安全可靠性；用作CNG气瓶是取代汽油燃料的天然气能源的关键产品。压力容器从形状上大体可分为三类。

1）圆筒形压力容器 该类压力容器相对成形工艺简单可靠，成形技术成熟，应用范围最广。典型的应用有火箭发动机壳体、CNG气瓶等。

2）球形压力容器 球形容器比表面积最小，容积效率高，内压作用下的应力分布也较均匀。球形压力容器在成形技术上采用的是平面缠绕成形。复合材料球形压力容器在航天领域应用具有较强的优势，替代各种金属压力容器可以明显减轻重量，提高性能，并可降低成本。已有的应用为鱼雷发射用高压气瓶、火箭发动壳体、火箭燃料动力系统的高压气瓶、高压燃料储箱、民用产品用的压力储罐等。

3）环形压力容器 纤维缠绕环形压力容器主要应用于航空航天领域，它具有较高的结构效率，在特殊的场合采用环形容器可以充分利用航天器中的宝贵空间。从应用量上环形气瓶并不很大。但从其成形技术上讲，却具有典型意义，无论在缠绕理论上还是在成形手段上都是独特的，有代表性的。

（2）缠绕结构制品

结构制品是指非用于储存燃料和高压气体的容器的其他结构作用的制品。由于缠绕角的可设计性和可成形的特性，缠绕成形的结构制品可以精确地按设计要求实现各种角度的铺层要求。制品的形状也不仅限于圆形截面，随着预浸料技术和铺设成形技术的发展，缠绕成形结构制品的形状可以有较大范围的选择。

1）锥壳形结构 锥壳形结构是缠绕制品中应用较多的结构形状。在航天制品中常作为过渡的结构，并兼作为仪器舱等。该类制品一般都是碳复合材料薄壳结构，为满足结构的刚度要求一般都附有筋或肋。需要有较高的成形技术水平和成形手段。用层板理论结合有限元分析设计制造的结构制品相当精确地实现了设计要求，这类制品有导弹仪器舱、卫星仪器舱等。60万千瓦电机的定子端部支承锥是典型的结构制品，其直径约2 500 mm，长度约1 000 mm，毛坯质量达3 000 kg，采用缠绕成形的该产品成功地应用在我国60万千瓦发电机组中。

2）圆柱形结构制品 圆柱形结构制品中有一类薄壳短圆柱制品，其功能与锥壳制品相同，是由总体要求决定了其形状。还有一类柱状制品，是一种长径比较大结构制品——长圆柱壳。长圆柱壳的成形可以是小角度螺旋缠绕，加环向压实，获得的制品具有较大轴向强度和刚度，可作为柱或梁式结构而使用。国外已有玻璃钢电线杆，用于山区难以运输的输电工程中。还有拖网捕鱼用的吊杆。

3）其他形状的结构制品 用缠绕法可制得大型的柱形型材。一般只要截面没有凹陷的形状就可用缠绕成形来实现。用一个缠绕的方形管从中切开即可获得槽型材，两个槽型材背靠背连接起来即得到了工字梁。在对重量、耐腐、绝缘等性能有严格要求的场合，复合材料型材是最经济可靠的。缠绕法结合铺放法可制造相当复杂形状的结构，如大型风力发电机的螺旋桨叶片，先进飞机的进气管，机翼、飞机尾锥体和水平尾平板等。在工业领域用缠绕法制造的大型烟囱，具有高耐腐性，其一次性投资和维护费用都大大低于采用其他方案制造的烟囱。济南裕兴化工厂的酸解工艺中使用的二氧化硫回收处理塔直径3 200 mm，高达24 m，采用了缠绕成形玻璃钢结构，其一次性投资不到其他方案的二分之一，加上维护费用，运行成本还要低。

（3）工业管道和储罐

工业管道和储罐是缠绕成形技术应用最大的产品种类。

玻璃钢管道的成形方式有两种，一种是定长管，一种是连续管。定长管的生产类似于容器成形，只不过对管道来说是没有封头的容器。一般都采用大于54.7°的缠绕角度在管端以接近90°的缠绕返回，管端的纤维堆积多，被利用提高接头的环向强度和刚度，以保证密封性能。大口径长距离输送管道的连接采用O形圈承插连接，单根管道的两端被制成一阴、一阳的形式。短距离的地上工艺管线大多采用胶接连接。工艺管线需要大量的管件，如三通、弯头等。高性能的管系、管件也是连续纤维缠绕成形，管件的缠绕比直管和容器要复杂得多，尽管目前也开发出了多轴乃至机械手式的管件缠绕机组，经济的原因不能推广于工业管件的制造。因此缠绕管件大多是半手工完成的。在地埋的大口径管道中，为降低成本、提高耐外压的刚度，已经开发出了夹砂管道，使管道成本降低约50%。我国从1990年开始，有了工业化玻璃钢管道的生产，大型的企业每年的产值上亿元，有几个超大型企业的年产值几亿元。在应用领域方面，输水和排污管道用量最大，口径也最大，在中国已有直径3 000 mm管道被使用。在油田，工作压力达24 MPa的高压玻璃钢管道得到成功的应用，目前每年都有数千公里。高压玻璃钢管道口径较小，（1~6）×25.4 mm范围，目前国内已有几家企业在开发和生产高压管。还有一类海洋工程用管目前已开始在中国使用。这类管道有海洋平台用的消防水管和船用压舱管管道，主要由国外公司生产，这类管道要同时具有导电和阻燃性能及高度的安全可靠性，是纤维缠绕成形管道中技术含量较高的产品。

工业化工储罐是有代表性的缠绕制品之一。它不属于压力容器是因为其在常压下使用，只承受储存介质的自重载荷及环境因素造成的外载荷。这类产品尺寸较大，由于现场缠绕技术出现，使储罐的容积可达上千立方米。这类产品特别是大型产品与其他方法制造储罐相比，生产周期短，产品可靠性高，适应性强，制造费用低，免维护，因此广泛用于石油、化工、电子、冶金、市政、食品酿造等领域。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

5 拉挤成形工艺

拉挤成形工艺是一种制取复合材料型材制品的复合材料成形技术。连续的玻璃纤维和连续的玻纤制品（如连续毡、表面毡等）等按欲达到的结构性能而经一定的组成由前方的牵引装置牵引，经过导向装置，及盛有混合了固化剂、填料等的树脂体系的胶槽和预成形模，通过带有加热控温装置的模具定型固化，形成连续不断的复合材料型材产品。产品的长度取决于需要，由截断装置完成。

拉挤成形工艺是复合材料成形技术中机械化程度最高的生产工艺，因此生产效率极高。图 6.2-38 是典型的拉挤成形生产系统示意图。

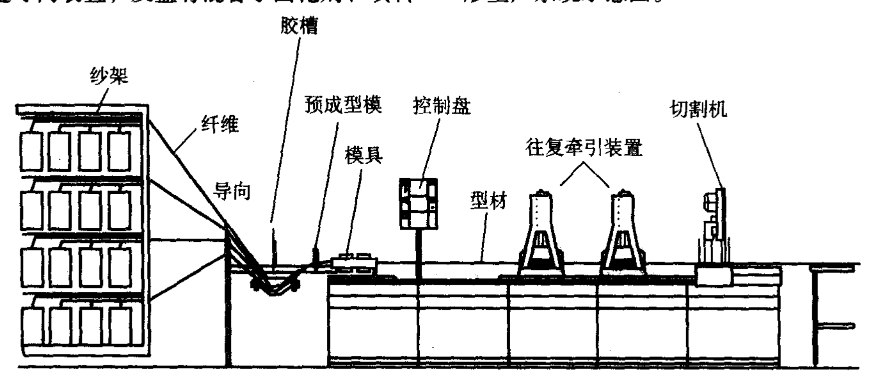


图 6.2-38 拉挤成形生产系统示意图

复合材料拉挤成形技术与型钢制造技术相比，具有更大的灵活性，更小的设备投资，它可生产更为复杂的截面形状的型材，以满足更多用途的需要。复合材料拉挤型材的密度比铝还轻，具有高比强度和比模量；具有耐腐蚀性，在使用中不需像钢材那样进行防腐涂装处理；具有电绝缘性，是一种优良的结构电绝缘材料；尺寸稳定，在自然环境中可长期使用；生产效率高、机械化程度高、制造成本低，是一种易于开发推广的工业化生产技术。

拉挤工艺最早出现在 1950 年，人们公认的 Brandt Goldswor 是拉挤工艺的鼻祖，他于 1950 年前首先开发并改进了用于制造简单截面形状的复合材拉挤机。但当时还不能确定拉挤工艺的商业价值。最初的挤拉制品主要是按已有的小尺寸型钢规格生产的复合材料制品，如方管、角钢、槽钢等，作为绝缘件使用在变压器中；也有一些按用途设计的型材，如捕鱼用的实心杆、帆船杆、帐篷杆、旗杆及一些建筑用的装饰物。

与用玻璃钢其他工艺制造的产品一样，拉挤产品也都是从军用等高技术含量的工程项目中开始应用，如早期核电站项目中用玻璃钢棒增强混凝土以取代钢筋。碳纤维拉挤生产的型材用在航空航天产品中。但是与缠绕和铺放工艺相比，拉挤工艺还是在批量生产的民用产品中找到了更加广阔的市场。

20 世纪 60 年代开始拉挤产品市场稳步增长。最初由美英欧洲开始，早期的研究主要侧重于形状的研究。材料只是简单的连续粗沙浸渍聚酯树脂。到了 70～80 年代，增强材料扩展到连续毡、表面毡、各种玻璃纤维织物，有一维的、二维的乃至三维的及其组合使用。70 年代，出现了拉挤与缠绕组合的工艺方式，以提高或保证拉挤制品的横向强度。80 年代初酚醛树脂和丙烯酸树脂也开始应用于拉挤工艺。而酚醛树脂的应用是因为开发出了低压固化的酚醛树脂。此外，热塑性树脂也开始使用。拉挤模具的设计更加复杂化，因此从截面形状角度看，基本上分成了两个大类，一类是标准形状，一类是非标准形状，随着拉挤技术的发展，拉挤产品的市场也得到了扩展，最为显著的就是建筑行业方面的应用。如截面形状复杂的装饰用型材、窗框等。最初的拉挤型材的应用都是在一些次要结构中。90 年代有了大截面型材的制造技术及疲劳性能的改善，拉挤型材也开始作为主承力结构使用。碳纤维的成本下降，使得低成本的碳纤维增强型材的应用推广成为可能。基础设施是拉挤产品最具潜力的市场。

5.1 原材料

拉挤工艺中的原材料主要由增强材料和基体材料构成。增强材料功能是提供产品主要的结构力学性能，它包括连续纤维粗沙毡、织物等；基体材料是将增强材料粘接固定在一起，保证增强材料的结构力学性能的实现；另外基体材料还可提供产品的绝缘性、耐腐性等功能；拉挤制品中还有一些添加的辅助材料。辅助材料的功能或作用，一部分为增加材料功能，如增加产品硬度；一部分为基体材料功能，如阻燃、低收缩。

作为复合材料的基体树脂，大部分都可用于拉挤成形工艺，只是由于不同的工艺特点，固化体系不同。在工艺要求上，因为拉挤工艺是一种连续成形工艺，其成形速度大约在 300～1 000 mm/min 之间，这要求树脂体系要在 1 min 左右就固化完全。因此，要求树脂体系在常温下要有较长适用期，在高温下（固化温度下）又要有很快的反应速度。当然在工艺上也可以通过一些特殊手段的加热方式来加速树脂体系的固化速度。在性能上要求树脂体系固化收缩率要小，否则，对于大截面尺寸和实心材，将因树脂固化收缩而开裂。一般除改善树脂本身的收缩性外，也通过添加低收缩添加剂于树脂体系中来降低固化收缩。

拉挤工艺所用树脂有不饱和聚酯树脂、乙烯基酯树脂、环氧树脂、酚醛树脂、热塑性树脂等。

1）不饱和聚酯树脂　用于拉挤的不饱和聚酯树脂主要是间苯型不饱和聚酯树脂和邻苯型不饱和聚酯树脂。因为拉挤工艺的特点是材料在模腔内不停地移动，所以要求树脂体系在模腔内就开始凝胶，并且有早期的定型强度。对于厚壁制品，为防止因收缩引起的开裂，要在体系中增加低收缩添加剂。树脂系要保证低收缩、快固化的同时，还要具有着色性、表面光滑等性能。低收缩添加剂可成为这些特性的载体。

聚酯树脂体系（表 6.2-19）拉挤工艺提出的要求与其他种类的树脂体系相比是最为接近的。聚酯树脂体系对温度敏感、固化速度快。与塑料相比它易于用无机矿物颜料着色，易于纤维增强。因此，不饱和聚酯树脂体系对各种工艺技术如缠绕、模压、手糊、喷射等有广泛的适应性。聚酯树脂来源广泛、价格便宜，是一种非常适用于在工业民用产品市场中推广的树脂体系。

2）乙烯基酯树脂　乙烯基酯树脂是（表 6.2-20）由环氧树脂（一般为双酚－A 型）与甲基丙烯酸经聚合反应后得到的产物。乙烯基酯树脂与不饱和聚酯树脂相比延伸率更

高，收缩率低，力学性能更接近环氧树脂，粘接性能好，工艺性又与聚酯树脂类似，固化温度低，固化反应速度快，使拉挤产品的性能又提高了一大步。但其价格比聚酯树脂贵，选用时应综合考虑成本、工艺性和使用性等方面的因素确定。

表 6.2-19 一组典型的拉挤用乙烯基酯树脂体系

产品尺寸	φ25 mm 实心棒				11×11 方棒
配方	1	2	3	4	
树脂	100	100	100	100	100
Perkaox 16	0.4	0.6	0.8	0.8	
CHP	0.75	1.13	1.5		
TBPO					2.0
脱模剂	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0
填料	15	15	15	15	20
玻璃化转变温度/℃	189	197	174	186	197
固化度	97.1		97.4	93.2	

表 6.2-20 乙烯基酯树脂拉挤产品的强度特性

性能	乙烯基酯树脂		不饱和聚酯树脂	
	长度方向	横向	长度方向	横向
拉伸强度/MPa	430	68	388	65
拉伸模量/GPa	25	11	27.5	6.5
弯曲强度/MPa	404	231	389	196
弯曲模量/GPa	13	10	12	9
延伸率/%	1.91	1.72	1.55	1.7

3）环氧树脂 环氧树脂强度高，耐热性、绝缘性和耐腐蚀性好，但一般的环氧树脂黏度高，固化反应速度慢而反应时由于反应热作用黏度又急剧下降，这给其作为拉挤工艺树脂带来一定困难，为拉挤工艺而开发的环氧树脂解决了这个问题。拉挤工艺用环氧树脂黏度低，固化速度快，同时也可适应多种浸渍方式，如配合以注人工艺或超声波浸渍工艺装置可以获得很高的生产率，产品的外观及强度、耐热性、耐腐蚀性等都十分优异。表 6.2-21 是几组配方及拉挤产品性能。

表 6.2-21 几组拉挤用环氧树脂体系及产品力学性能

树脂体系		单位	A	B	C
配方	环氧 9310	质量（分数）	100	—	—
	固化剂 9360		33	—	—
	环氧 9405		—	100	—
	树脂 9420		—	—	100
	固化剂 9470		—	28	32
	催化剂 537		0.67	2	2
	内脱模剂		0.67	0.65	0.65
	（ASP）填料		20	20	20
产品物理性能	吸湿率	%	0.3	0.5	0.7
	纤维含量	%	60	60	60
弯曲强度	23℃干燥	MPa	593	559	683
	93℃干燥		—	517	793
	93℃干燥		352	207	338
	149℃干燥		—	269	303
弯曲模量	23℃干燥	GPa	48	48	48
	93℃干燥		—	48	48
	93℃干燥		41	41	41
	149℃干燥		—	34	34
剪切强度	23℃干燥	MPa	69	62	55
	93℃干燥		48	48	41
	149℃干燥		34	14	14

4）酚醛树脂 酚醛树脂耐热、阻燃、耐腐蚀，是传统的三大树脂体系之一。酚醛树脂有三阶反应。A 阶树脂——能溶于酒精、丙酮及碱的水溶液中；B 阶树脂——不溶解在碱溶液中，可以部分或全部地溶于丙酮或乙醇中；C 阶树脂——为不溶不熔的固体树脂。酚醛树脂固化时有水分子产生，使用时要制成预浸料，完成 B 阶段反应，成形时用预浸料加压固化方能得到最终产品，这种特性显然不能适用于拉挤工艺。目前已经开发出了适用于拉挤工艺的低压固化酚醛树脂。但是酚醛树脂固化生成水的反应是依然存在的，因此还要通过对工艺、设备进一步的设计才能解决这个问题。如在模具设计时要考虑水蒸气的释放间隙，在工艺上又不能使作为水蒸气释放的间隙充填树脂等一系列技术上的考虑才能保证酚醛树脂拉挤产品的实现。

5）其他树脂 近年来国际上有改性丙烯酸树脂用于拉挤的报道，这种树脂与氢氧化铝填料组合制造的挤拉制品可获得很好的阻燃性，低发烟性，发烟毒性低。并且反应活性高，拉挤速度是普通拉挤工艺的 2～3 倍。

其他还有热塑性树脂可用于拉挤成形。

在成形过程中树脂的浸渍是关键。热塑性树脂在高温下融化才可与纤维浸渍，因此在入模前要增加一套加温融化浸渍装置。但是即使是融化状态，仍有很高的黏度，所以在工艺上使产品的尺寸、形状受到限制，横向增强也就更困难了。有资料报道，为改进用于拉挤的热塑性树脂的工艺性，利用弱分子键原理在线性大分子中引入弱分子键，线性分子的弱分子键在高温下将断开，从而使树脂黏度降低以提高浸透性；还有一种解决方案是直接用热塑性塑料的单体组分直接浸渍纤维，然后浸渍树脂单体的纤维在入模加温后再聚合反应成热塑性树脂。在性能上热塑性树脂基体的拉挤产品耐冲击性、韧性优异，成形后的产品亦可根据需要将形状作一定的改变。有代表性的热塑性树脂有 PEEK（聚醚醚酮）、PEI（聚醚酰亚胺）、PAS（聚芳硫醚）、PPS（聚苯硫醚）等。

5.2 成形设备

拉挤工艺成形设备有卧式和立式之分，但是目前一般以卧式为主。拉挤设备是非通用设备，设备的开发与制造大多是拉挤产品生产企业自主完成的，因此，结构尺寸规格千差万别，各具特色。图 6.2-39 是通用原理示意图。

由图 6.2-39 可以看出，一般的拉挤机是由增强材料供给单元、树脂供给单元、模具、牵引装置、同步切断装置、其他辅助装置组成。

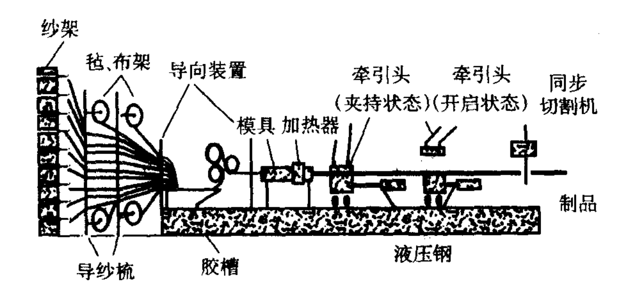


图 6.2-39　通用拉挤机示意图

实际生产中在树脂供给装置或胶槽与模具之间还要设置一套预成形模，这样才能保证增强材料按设计的组合结构进入模具。

① 增强材料供给单元是由纱架、毡、布架及导向装置构成。该部分应保证连续、规整，以适宜的张力供应增强材料。

② 树脂供给单元是由胶槽及树脂调配部分构成，胶槽的功能是保证增强材料从中经过后能充分地浸透树脂，因此胶槽应有一恒温加热装置。胶槽中树脂的添加也可以由自动供给装置完成。

③ 模具是由硬度比较高的钢材制造，也可用镀铬的方式提高模腔的硬度和耐腐性。模腔的形状与制品段面形状一致。为减少成形物通过时的摩擦阻力，模腔必须抛光处理。一般的拉挤成形都是在模腔内固化，这样在模具外侧要有加热器，模具腔内的温度沿长度方向是不同的。模具根据工艺要求必须提供不同的温度环境。模具的结构可以是整体的也可以是组合的。模具的长度根据产品的形状和拉挤速度不同而不同，较长的模具虽可提高拉挤速度，但同时也增加了牵引阻力，牵引力过大，一是可能增加设备的负荷，二是可能将产品拉断，在设计时要酌情考虑。模具的长度范围一般在 0.4～1.2 mm 之间，一套模具的寿命大约为 1～2 万米。

模具的加热一般采用电加热，也有采用高频加热、射频加热等方式。高频加热和射频加热可提高固化速度和固化质量。适用于厚壁或粗杆结构。

④ 牵引装置是拉挤设备的动力源。牵引装置一般分为两种。一种是液压式，液压式牵引是由两台往复液压牵引装置构成，工作时一台夹持产品牵引前进，另一台脱离产品处于返回状态，当夹持牵引那台行程结束时，另一台又夹持产品继续前进，前一台则脱离产品作返回动作，这样往复地倒换保证牵引产品持续前进。第二种是履带式连续牵引装置。产品由上下两个连续运转的履带装置夹持持续前进。

⑤ 切断装置。产品在达到需要长度时要将其切断，这个功能由设备上的同步切断装置完成。所谓同步是指切割机工作时必须与持续前进的产品同步运动。同步运动行程与切割时间协调，当切割结束后装置将返回到起始位置，准备下一次的切割动作。切割装置的动作可以由程序自动控制完成，也可由操作者控制完成，这取决于生产厂对设备的要求。

还有一种间歇式拉挤设备，这种设备的特殊之处在于有一个可开启的模具，当模具闭合时牵引机停止；当在模具中的一段产品固化后模具开启，牵引机工作，将产品移出，然后模具再次闭合，牵引机再次停止。模具的开闭是由一台压机完成的。这种设备可生产在长度方向上有波纹等的产品，如复合材料螺纹钢。这种方法从产品的固化机理上说和模压工艺相似。

5.3　成形工艺

图 6.2-40 是拉挤工艺过程中对物料在模腔中状态的典型描述。这是确定拉挤各工艺参数的基础。

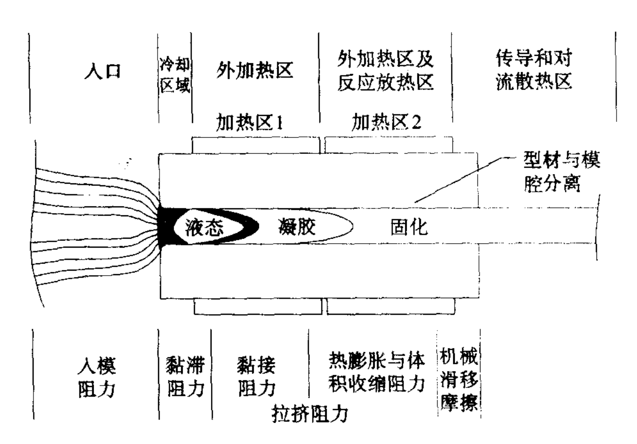
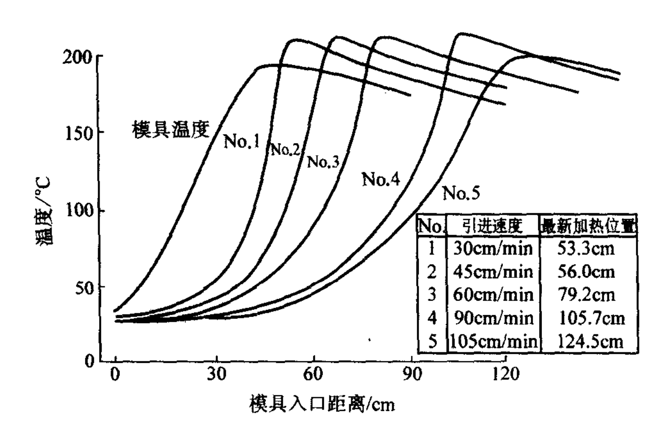


图 6.2-40　拉挤工艺过程状态

图 6.2-41 是拉挤速度与模腔温度分布关系图。由图 6.2-40 与图 6.2-41 结合分析可知，当拉挤速度过快，将发生产品不固化或固化不充分，使产品出模后开裂；而速度太慢又使生产效率降低，且固化了的区域过长，产品在模内磨损加剧，模具的磨损也加剧。下面是影响产品质量和生产效率的几个因素。



No.	引进速度	最新加热位置
1	30cm/min	53.3cm
2	45cm/min	56.0cm
3	60cm/min	79.2cm
4	90cm/min	105.7cm
5	105cm/min	124.5cm

图 6.2-41　模具内温度分布与拉挤速度的关系

注：模具长度 90 cm

1) 胶液黏度　胶液黏度过大，纤维浸渍不充分，产品横向强度降低。胶液黏度太低，特别是入模后黏度低，使模腔压力低，产品密实度不足，产品表面也凸凹不平。因此拉挤树脂体系中大都添加粉状填料，不仅是解决阻燃等产品功能特性，也是一个工艺上的考虑。

2) 树脂体系的反应活性　树脂体系的反应活性，特别是对温度的敏感性十分重要。工艺上要求树脂体系在胶槽时应有较长的适用期，因为与缠绕工艺相比，拉挤工艺树脂的消耗速度很慢，若适用期短，树脂就有可能固化于胶槽中；反之，在树脂随增强材料进入模腔后又要有较高的反应活性，否则拉挤速度就慢。

3) 模具长度　模具长度对产品质量和生产效率的影响可通过图 6.2-40、图 6.2-41 看出，适当增加模具长度可以提高拉挤速度，但模具过长给加工精度带来困难，特别是薄壁型材，产品在模腔中所受的摩擦阻力也随之加大，这样的结果一是易损伤产品表面，二是在生产中有可能拉断产品，这样反而降低了生产效率。

4) 加热区域的控制　加热区域一般分约 3 个加热区，而在模具入口要有冷却水降温，以保证入口的温度在常温范围内，否则树脂将在入口处固化，这样将使模具堵塞，生产不能继续。加热区域的温度一般都是一个温度。但是若综合考虑树脂反应的规律和物料在不停地移动，及生产效率，应

该从入口起的第一个加热区温度要高一些。也有为提高牵引速度，增加一个后固化区的方案。由于产品的千差万别，生产企业自己都有各自的方案，并且被事实证明是可行的。

5）产品的形状　拉挤制品由于工艺的特点，其形状的设计要与工艺相适应。产品若有拐角，形状则应如图6.2-42那样选择。否则如图6.2-43所示将在拐角的外角出现富树脂区域，该区域有可能在产品刚刚拉出时就脱落或在使用过程中很容易地脱落。

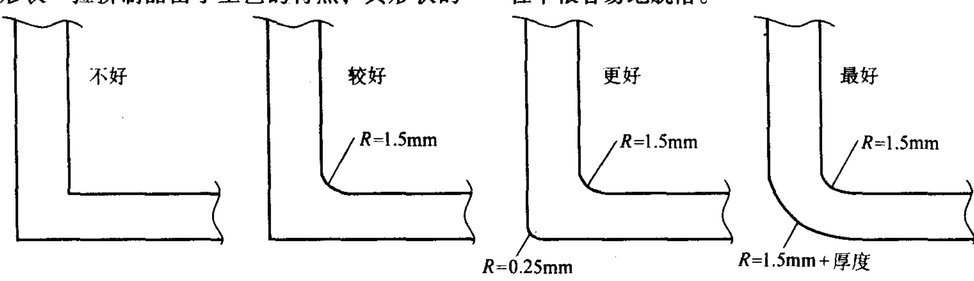


图6.2-42　尖角处的几种方案比较

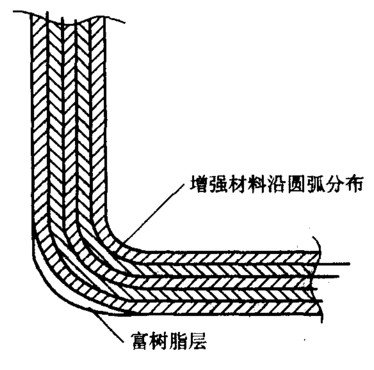


图6.2-43　外角处的富树脂区

型材的壁厚也有限制，最小壁厚一般不低于2.5 mm，否则要么无法布置横向增强层，使产品很容易沿长度方向开裂；要么大幅减少纵向纤维，勉强拉出的型材没有足够的纵向强度。壁厚亦不宜过厚，这将由于传热原因影响固化反应的进行或反应热集聚，造成中心区域开裂。当然通过研究，已经有直径超过80 mm的实心棒生产了。

6）拉挤速度　拉挤速度是生产企业努力追求的目标，拉挤速度的提高必须有与之相匹配的树脂体系、加热方式、及产品的形状，目前最高拉挤速度已有了超过1 m/min的报道。

5.4　拉挤制品的性能

拉挤产品的性能是要采用这种产品的用户最需要了解的。拉挤制品因所用原材料的不同，性能上将有很大的差异。我们还是主要介绍应用比较广泛的拉挤制品的一般材料特性。尽管如此，最普遍使用的不饱和聚酯树脂、乙烯基酯树脂、环氧树脂之间仍存在性能上的差异。对于不同的应用，选材的侧重点有所不同。聚酯树脂和乙烯基酯树脂主要用作结构型材，而环氧树脂主要用于高压结构绝缘棒材。

（1）力学性能

表6.2-22是一组聚酯树脂及乙烯基酯树脂型材的力学性能。从表中可以看出，增强纤维配比不同，各方向的力学性能不同，但总的来说，拉挤产品的纵向强度远高于横向强度。因此，用户在使用时应充分注意这一点。

表6.2-23为环氧树脂拉挤棒材的性能。

表6.2-22　型材力学性能

性能		单位	方向①	型材		
				Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ
材料构成	毡	%		20	10	10
	粗纱	%		37	47	41
	树脂	%		48	43	49

续表6.2-22

性能	单位	方向①	型材		
			Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ
板厚	mm		2.0	4.0	6.0
相对密度			1.8	1.86	1.79
拉伸强度	MPa	LW CW	350 68	510 38	400 32
拉伸模量	GPa	LW CW	21.5 6.9	27.1 5.3	24.0 5.1
弯曲强度	MPa	LW CW	270 170	450 98	410 73
弯曲模量	GPa	LW CW	9.0 7.2	15.4 8.0	13.6 7.4
压缩强度	MPa	LW CW	300 105	540 126	530 120
剪切强度	MPa	LW CW	150 50	170 47	140 50

① LW为纵向，CW为环向。

表6.2-23　环氧树脂拉挤棒材的性能

性能	单位	数据
拉伸强度	MPa	1 000
弯曲强度	MPa	1 000
纵向剪切强度	MPa	50
横向压缩强度	MPa	300

（2）电性能

拉挤型材作为绝缘材料，在使用过程中不需要再作特殊的绝缘处理，因此是用作结构绝缘材料的优良方案。表6.2-24是普通聚酯型材的电性能数据。

表6.2-24　普通聚酯型材的电性能

项目	单位	数据
耐电弧	s	120
耐电压	kV/mm	6～12

续表 6.2-24

项目	单位	数据
吸收率	%	<0.2
介电常数 10^5		4.7~5.2
介电常数 10^6		4.5~5.1
介电常数 10^7		4.3~4.7
损耗角正切值 10^5		0.011~0.014
损耗角正切值 10^6		0.010~0.014
损耗角正切值 10^7		0.010~0.014
电阻率	Ω·cm	10^{15}

(3) 热性能

表6.2-25列出了拉挤型材热性能，与金属相比FRP拉挤型材是热的不良导体，在纵向方向上具有很小的线胀系数。

表 6.2-25　拉挤型材热性能

项目	单位	拉挤型材	炭钢	铝合金	水泥
密度	g/cm³	1.7~2.0	7.85	2.77~2.75	2.3~2.35
比热容	J/(g·K)	1.254	0.919 6	0.919 6	0.836
热导率	W/(m·K)	0.278 4	75.4	221.56	14.152~15.428
线胀系数	10^{-6}℃$^{-1}$	6~7	12	24	10~15

(4) 耐腐蚀性能

与金属相比具有优异的耐腐蚀性。表6.2-26是拉挤型材的耐腐蚀数据。由于型材的构成组分不同，其耐介质腐蚀的程度和种类有所不同。间苯树脂、乙烯基酯树脂及环氧树脂都是优良的耐腐蚀树脂。作为增强材料，无碱玻璃纤维具有耐水性和耐溶剂特性，而中碱纤维可用于酸性介质的场合。在实际应用中还需进一步针对不同的化学介质及不同的浓度、不同的温度，来进行不同的材料组合，这样才能使FRP拉挤型材的耐腐蚀性充分发挥出来。

表 6.2-26　拉挤型材的耐腐蚀性

药品名	浓度	适否	药品名	浓度	适否
磷酸	10%	○	乙醇	100%	○
盐酸	30%	○	甲醇	100%	○
硫酸	10%	○	乙二醇	100%	○
硫酸	40%	○	甲醛	100%	△
硫酸	70%	×	丙酮	100%	×
氯酸	10%	△	苯		×
硝酸	5%	○	乙酸乙酯		×
醋酸	10%	○	汽油		○
马来酸	25%	○	食盐	30%	○
氨水	10%	△	硫酸铝	20%	○
碳酸钠	10%	△	硫酸铵	20%	○
碳酸钠	30%	×	氯化铵	20%	○
碳酸氢钠	30%	○	过氧化氢	20%	○

(5) 耐候性

拉挤型材大量的应用都是露天环境。长期暴露在自然环境中常发生退色、表面老化等现象，使型材的美观性和力学性能等都下降。防老化问题是拉挤型材需解决的突出问题，对此解决的方案是在树脂体系中加入紫外线吸收剂及在表面设置一个富树脂层，一般是加一层长纤维表面毡或有机纤维毡。也有在表面涂覆一层耐老化涂层，或在拉挤工艺中增加一层塑料包覆层。图6.2-44是2 000 h的加速老化试验的拉挤型材料的力学性能的降低情况。

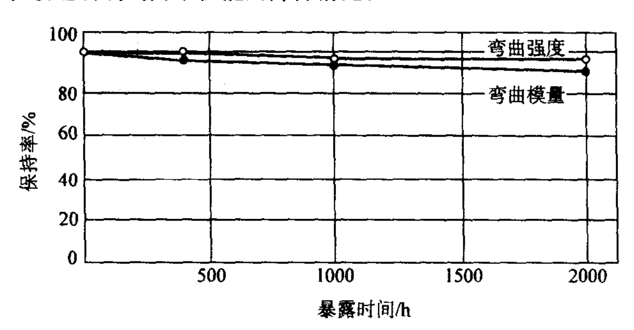


图 6.2-44　加速老化试验结果

(6) 耐热性

拉挤型材的耐热性取决于基体树脂的耐热性。因此，在有耐热要求的环境中应考虑选用耐热好的树脂体系。从耐热程度看，是间苯树脂较好，乙烯基酯树脂、环氧树脂更好一些。最好的是酚醛树脂。图6.2-45是几种树脂基体的在不同强度下的弯曲强度保持率。

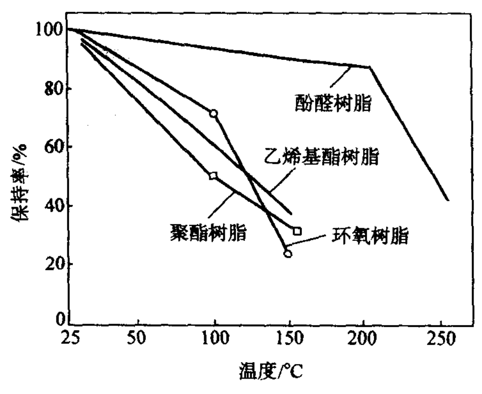


图 6.2-45　几种材料的弯曲强度保持率

(7) 连接性能

拉挤型材的连接是制约其应用的一个关键。拉挤型材的连接主要是以机械连接为主，胶接有时也被采用，但只是作为一种辅助性的。机械连接主要是螺栓连接或铆接。因此，了解机械连接的受力状态和破坏形式是正确进行连接设计的关键。图6.2-46是两种机械连接形式。

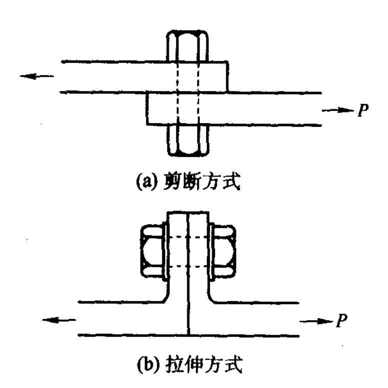
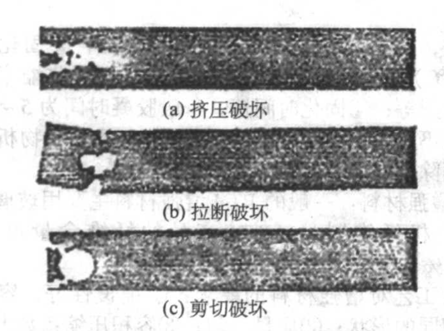


图 6.2-46　拉伸方式图



(a) 挤压破坏

(b) 拉断破坏

(c) 剪切破坏

图 6.2-47　拉挤型材连接破坏模式

图 6.2-48　挤压强度曲线

图 6.2-47 是拉挤型材连接破坏的三种典型模式。

图 6.2-47a 是最理想的破坏形式，图 6.2-47b 和 c 是不均衡的破坏，若图 6.2-47a、b、c 三个型材是同一规格的话，图 6.2-47a 的破坏载荷将最高。因此，为获得图 6.2-47a 的破坏模式，必须如图 6.2-48 所示，适当地考虑缘端距离与挤压强度的均衡及螺栓的直径、间距（两个以上的螺栓）。由于开螺栓孔会产生孔边应力集中，所以在设计时要以型材纵向拉伸强度和面内剪切强度进行校核。有文献给出了一般的经验标准。即：

$e/d>4$（e 为缘端距；d 为螺栓直径）

$p/d>4$（p 为螺栓间距）

5.5　应用

随着拉挤技术的发展，拉挤型材的质量性能有了极大的提高，更大的尺寸结构，更复杂形状型材都可以开发出来。因此，其应用得到了充分的扩展，拉挤制品广泛地应用于电气绝缘行业、建筑行业、化工防腐行业、交通运输行业、体育娱乐等诸多领域。

按型材种类，看其应用。

（1）棒材

由于其有高绝缘性和高的纵向强度，在电气绝缘行业用纯单向连续纤维制得的棒材作高压绝缘子的抗拉芯杆，其耐电压达到 6～12 kV，拉伸强度超过 1 000 MPa。用这种纯单向连续纤维制得的棒材，还可用作筛面机吊杆、光缆加强芯。在油田开发领域，采用这种棒材作抽油杆可大大提高油井的产油效率。纯单向棒材制得的复合材料螺纹钢增强混凝土，用于受海水等腐蚀性液体侵袭的环境提高混凝土结构的耐腐蚀性。此外，棒材还用作帐篷杆、体育娱乐用弓箭杆、双杠杠棒。

（2）型材

若与通用钢制型材相对应，复合材料型材的种类也已相当丰富，若有市场需要，复合材料几乎可以制造出所有规格的型材。作为结构材料，FRP 型材主要应用于化工防腐、航空等对材料的耐腐蚀性和轻量性有特殊要求的领域。如化工厂和污水处理厂的操作平台的结构，步道桥，格栅踏板，冷却塔的内外支撑结构，飞机中的次结构架，耐腐绝缘梯子，电气化铁路的输电线横担，机场的着陆指示灯支架。

（3）按使用要求制造的特殊形式的型材制品

此类应用可更充分地体现和发挥复合材料拉挤技术的优势，也可以说是更为成功的应用。其适应的领域也更加广泛。典型的应用有电缆桥架，复合材料电缆桥架大量用于化工厂的露天环境，用于潮湿的隧道中，型材的截面形状可按不同的环境空间的状况而设计。地铁第三轨的保护罩，也是一个典型的应用，德黑兰地铁中使用了 100 多公里的保护罩型材，北京城市轨道使用保护罩型材就有 150 多公里。在建筑领域，复合材料型材窗框，具有塑料一样质感的表面和保温性能，又有大大高于塑料窗框的结构强度和刚度，是取代木材、钢材作窗框的最理想的材料。拉挤型材还可以制成大型组合式房屋结构的保温板。

6　树脂传递模塑

树脂传递模塑（Resin Transfer Molding，RTM）是一种采用对模方法制造聚合物基复合材料制品的工艺。反应性的热固性液态树脂在较低压力下注入含有干纤维预成形体的模腔中，树脂将模腔中的空气排出，同时浸润纤维。树脂在排气口出现时，即模腔充满后，注射过程结束，树脂开始固化，树脂固化达到一定强度后开模，取出制品。整个工艺过程如图 6.2-49 所示。

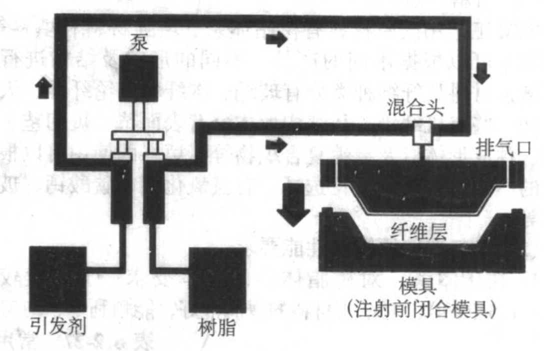


图 6.2-49　RTM 成形工艺示意图

相对于其他玻璃钢成形工艺，RTM 工艺具有以下特点。

1）模具制造和材料选择灵活性强，制品产量在 1 000～20 000 件时，采用 RTM 工艺可获得最佳生产经济效益。

2）能制造具有良好表面质量、高尺寸精度的复杂构件，在大型构件的制造方面优势更为明显。

3）模塑的构件易实现局部增强、夹芯结构；可以设计增强材料的类型、铺层结构。

4）纤维含量最高可达 60%。

5）闭模操作工艺，工作环境清洁，成形过程苯乙烯排放量小，有利于环保。

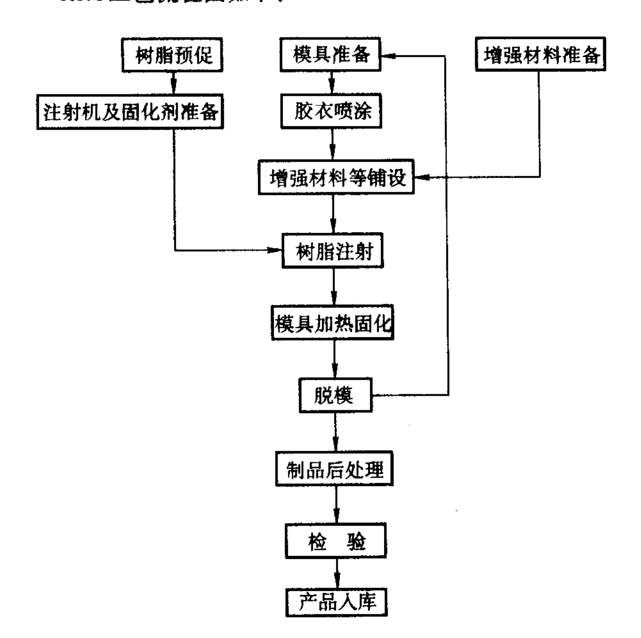
6）低压注射，可采用玻璃钢模具（包括环氧模具、玻璃钢表面铸镍模具）、铝模具等，模具设计自由度高，模具成本较低。

6.1　工艺

树脂传递模塑是从湿法铺层和注塑工艺中演变而成的一种复合材料成形工艺。RTM 工艺，一般认为源自 1940 年欧洲开发的“MARCO”法，但该工艺发展缓慢。

到了 20 世纪 80 年代末，才受到各国的重视。进入 90 年代后，原材料研究取得很大成果，各种优质的 RTM 专用树脂相继开发成功，标志着 RTM 在汽车工业的应用真正步入繁荣发展时期。目前，RTM 成形技术的应用已广泛覆盖了建筑、交通、电讯、卫生、航空航天等领域。

RTM工艺流程图如下：



6.2　RTM用材料与工艺装备

（1）材料特点

RTM工艺用的原材料有树脂体系、增强材料和填料等。树脂体系可以根据不同的产品、不同的形状及结构进行选择。增强材料从纤维种类分有玻纤、碳纤和芳纶纤维、天然纤维和一些有机纤维、从结构形式分有表面毡、短切毡、方格布、预成形体以及缝编复合织物等。填料的使用可以根据产品的不同性能要求进行选择，有氢氧化铝、碳酸钙、玻璃微珠等。

（2）材料选取原则及性能要求

1）树脂体系　对树脂体系的基本要求：①黏度较低（0.1～1.5 Pa·s），对增强材料的浸润性好，能顺利地、均匀地通过模腔，浸透纤维，快速充满整个模腔；②固化放热低（80～150℃），防止损坏玻璃钢模具；③固化收缩率小，防止产品变形等；④固化时间短，一般胶凝时间为5～30 min，固化时间不超过60 min；⑤固化时没有低分子物析出，气泡能自消除；⑥能和固化体系很好地匹配。

2）增强材料　一般的RTM增强材料主要用玻璃纤维制品以及有机纤维制品；RTM产品的纤维含量可以达到25%～60%（质量比）。

RTM工艺对增强材料的要求：①铺覆性好，容易制成与制品相同的形状；②质量均匀；③容积压缩系数大，对制品的力学性能和树脂注入模具的压力影响较大；④耐冲刷性好，在树脂注入过程中能保持铺覆原位；⑤对树脂的阻力较小，易被树脂浸透；⑥机械强度高；⑦铺覆时用时短，效率高。

对于工业化生产，增强材料预成形作为一个独立的工艺过程存在。批量生产常用的预成形工艺是热压成形。增强材料通常为连续纤维毡，采用热塑性或热固性树脂作粘接剂来实现热压后的定型，粘接剂用量一般在4%～8%（质量分数）。

利用特殊设计的编织机，将纤维编织成和制件基本一致的形状，也是预成形的一种方法，这种工艺最大的优点是可非常精确地设计纤维的分布，使增强效果达到最优。对于要求高性能的制件，常采用编织工艺，编织工艺主要应用于航空航天领域，体育运动器材方面的应用也较多。

增强材料喷射成形是制备预成形体的另一项工艺技术。其原理类似于喷射成形，用一个多孔的具有预制件形状的屏，屏后面具有真空吸附系统，采用压缩空气系统将经粘接剂处理过的短纤维喷到预成形屏上，真空的作用使纤维固定，达到需要的厚度以后，升温使粘接剂固化。一般2 min完成一件预成形体的制造。

（3）RTM模具

由于RTM工艺是低压成形，可以采用的模具除了传统的金属机加工模具以外，在生产中大量使用的是玻璃钢模具，包括聚酯模具、环氧模具、电铸镍模具以及铝铸造模具等等。各类模具的特点，如表6.2-27。

表6.2-27　常用RTM模具类型特点比较

模具类型	聚酯模具	环氧模具	电铸镍模具	铸铝模具	MIT模具	钢模
模具材料	不饱和聚酯玻璃钢	环氧玻璃钢	电铸镍铜合金表层＋环氧玻璃钢	铸铝	聚酯或环氧玻璃钢	模具钢
加热方式	较少加热	电热布、水或油加热	电热布、水或油加热	电热、液体介质加热	电热布、水或油加热	电热、液体介质加热
成形温度	室温～60℃	室温～80℃	60～80℃	60～100℃	60～80℃	60～140℃
翻转性	容易变化	中等	中等	良	中等	精确
气孔	有	有	无	需要后加工	有	无
精度	一般	稍好	较高	较高	稍好	高
模具寿命（件）	<500	<1 000	2 000～10 000	>10 000	>5 000	>20 000
模具维护周期	短	稍长	稍长	较长	短	长
制造周期（天）	20～40	30～60	40～60	20～40	30～60	40～90
模具成本	1	2～3	8～10	6～14	4～6	10～30

RTM模具一般具有以下一些特点：

① 具有注射口、排气口、密封结构，在注射过程中密封良好，不发生树脂泄漏，真空辅助的模具，密封要求更高，不能有空气泄漏；

② 设计有上下模具导向、定位装置，模具锁紧机构，制品脱模机构；

③ 模腔尺寸精确，上下模配合精确，模具型面具有很高的表面精度；

④ 具有足够的强度和刚度，在注射压力下不发生变形；

⑤ 有一定的加热装置，可以将模具加热到一定温度（60～120℃），模具型面温度分布均匀，可对温度进行检测和调节。

（4）主要工艺装备

RTM工艺中使用的设备主要包括以下几部分。

1）预成形设备　根据预成形的方式不同，所使用的设备各不相同。对于手工预成形，剪刀或气动剪刀、模板、裁毡台、毡架就是全部的设备。另外，利用计算机技术将三维制品模型根据设计需要转换为二维模板，再根据使用的纤维毡的幅宽将生产中要使用的所有模板进行排版，以确定最佳的裁剪方案，然后用自动裁床裁切纤维毡。这种技术的特点是裁切准确、边角废料少、生产效率极高。

热压成形的设备也比较灵活，预成形机可使闭模工艺减少循环时间，加快预成形生产，满足复杂形状的预成形制品高表面质量的要求。

利用喷射工艺生产预成形体的典型设备生产的预成形体形状非常精确，几乎不需要额外的裁剪，生产成本低，只有热压成本的2/5～3/5。

2）树脂注射设备　树脂注射设备包括加热恒温系统、混合搅拌器、计量泵以及各种自动化仪表。注射机按混合方式可分为单组分式、双组分加压式、双组分泵式、加催化剂泵式4种。现在用于批量生产的注射机主要是加催化剂泵式。

典型设备具有以下特殊功能：设计有模内压力检测、催化剂检测、自动凝胶计时器等装置；具有自动注射阀（Auto Sprue）与注射机相连，可以实现注射结束后自动清洗枪头混合部分，减少了污染，适用自动化连续生产。

3）开合模和加压设备　开合模简易的办法是用电机起吊，锁模采用螺杆或连杆机构（搭扣式），也可以采用多个小的气缸或液压缸来锁模。生产效率较高时，一般采用液压机或气动压机实现快速的开合模和加压。

4）真空系统和加热系统　RTM生产工艺中最难解决的是制品中的残留气泡，真空辅助法能有效地解决这一难题。真空辅助是在灌注树脂的同时，在模具的排胶孔接真空泵抽真空，这样不仅增加了树脂传递过程的压力，也可排除树脂中的气泡和水分，更重要的是打开了树脂在模腔中的通道，形成完整的通路；同时，将大大改善纤维的浸润性，提高注射速度。但如果模具没有密封好，将会增加产品中的气泡。

工业化生产时对模具进行加热，将极大地提高生产效率，提高产品出模的固化程度。一般的模具加热方法分为两种，一种是背衬管路法，即在模具背面加入热介质的循环管路，可以采用水循环进行加热；但必须保证加热系统处于封闭状态，不能漏水。另一种是电热布法，即在模具制作过程中加入导电的电热布，通过电控控制温度。

5）集成制造技术　在生产线上采用一上模、两下模将工作时间和辅助时间重叠式的生产方式，比单模节约了1/3的时间。它的控制系统将所有的生产参数进行了集中控制，可根据不同的部件进行编程，控制压力、温度、真空度、固化时间、自动开模等参数和过程，根据不同加工部件结构复杂程度，每小时可生产3～5件带胶衣部件，仅需一名操作人员。液体模塑设备正在向自动化、集成化的方向发展，包括计算机控制和机械手结合的新技术正在不断地应用到该项技术中，以提高生产效率和降低制造成本。经过计算机控制可实现树脂的无脉冲流动，速度、压力等注射参数自动控制，能快速成形大型部件。

工业化示范生产线主要技术指标：

年生产能力：　　　>10 000件

单件制品成形周期：≤35 min

成形最大制件尺寸：2 500 mm×2 500 mm×800 mm（长×宽×制件最大深度）

产品成品率　　　>98%

材料利用率　　　>96%

（5）工艺理论的发展概况

近年来，国际上已有许多研究机构开展了液体模塑成形工艺理论等技术基础方面的研究，如美国Ohio州立大学、Delaware大学、Michigan州立大学、NIST、英国的Nottingham大学等，其研究内容包括：成形和固化过程的分析，纤维预成形体渗透率的预测模型及测试，预成形体成形过程中纤维的变形分析和液体模塑成形工艺的实验研究。这些研究大多依据通过多孔介质里的流动模型，根据达西定理，忽略惯性力的影响，开展了充模和固化过程的一维、二维模拟，或三维薄壁壳体的等温数值计算，为液体模塑成形工艺过程分析奠定了基础。然而，在实际应用中，成形过程需要考虑树脂流动、热传导和化学反应过程之间的相互耦合作用，需要进行真实的三维分析，且当树脂黏度较低，注射速率较高时，还需考虑惯性力、变物性等因素，对达西定理进行修正。这类问题的定量描述取决于对界面发生的物理/化学现象的充分认识和对相应运动边界问题的成功求解，是目前尚待深入研究的重要问题。

6.3 新的发展趋势和应用

20世纪90年代液体成形复合材料在汽车上的应用已经飞速增长，其中RTM和SRIM的增长率将分别为34%和42%。基于RTM工艺的生产应用欧洲取得了很大的进展，推出了非结构扰流板、外车身板、座椅和底盘等各类构件。欧洲还成功地采用RTM和SRIM制造了大量的重型卡车构件，最高年产量达30 000件。灵活的构件设计，对回收利用和降低挥发物的重视，对于这些应用的成功功不可没。

RTM成形工艺、理论研究的深入及预成形工艺等技术难点的突破，RTM成形工艺的设备、原料、模具技术体系的集成，使其可以满足汽车工业的多种需要。从批量看，根据投资情况，能满足<5 000件/年的小批量生产，5 000～10 000件/年的中批量生产，>10 000件/年的大批量生产，RTM对SMC强有力的竞争是1 000～5 000件/年。

随着汽车以及航空、航天、建筑等行业突飞猛进的发展，RTM工艺将在各行业产品性能要求高、外观美、改型快的基础上，以及批量小、大制品的产品的生产上利用其独特的优势发挥巨大的作用。

6.4 成本

RTM工艺在大规模生产应用中的成本问题较为突出。采用随机和定向增强材料及夹芯结构的组合为基本思想，降低产品的重量，以降低产品的成本；相对于SMC工艺，在模具的投入上RTM相对较小，但在材料利用率上RTM工艺没有优势。因此控制材料的利用率是降低成本的有效手段。同时，提高生产效率，提高有效作业时间，对生产成本的下降有着非常重要的意义。

7 真空袋压成形

袋压法为低压成形工艺。其成形过程是用手工铺叠方式，将增强材料和树脂（含预浸材料）按设计方向和顺序逐层铺放到模具上，达到规定厚度后，经加压或抽真空、加热、固化、脱模、修整而获得制品。四种工序与手糊成形工艺的区别仅在于加压固化这道工序。因此，它们只是手糊成形工艺的改进，是为了提高制品的密实度和层间粘接强度。

袋压成形法的优点是：①产品两面光滑；②能适应聚酯、环氧和酚醛树脂；③产品质量比手糊高。

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

7.1 工艺方法

袋压成形分压力袋法和真空袋法2种。

1）压力袋法 压力袋法是将手工铺放好的未固化制品放入一橡胶袋，固定好盖板，然后通入压缩空气或蒸汽（0.25~0.5 MPa），使制品在热压条件下固化。

2）真空袋法 此法是将手工铺放好的未固化的制品，加盖一层真空袋膜，制品处于真空袋膜和模具之间，密封周边，抽真空（0.05~0.07 MPa），使制品中的气泡和挥发物排除。真空袋成形法由于真空压力较小，故此法适用于聚酯和环氧复合材料制品的成形。其产品的铺设方式以及排列顺序如图6.2-50所示。

Scrimp是真空袋压成形与RTM工艺一种融合发展，它是先在单片模具上进行增强层的铺设，然后用真空袋和模具将铺设层进行密封，再对铺设层进行抽真空，然后将树脂导入铺层的一种工艺方法。其特点是浸渍良好，速度快，对浸不透的部分可局部补浸；产品致密性好，表面光滑，纤维含量高等。其缺点是辅助材料价格昂贵，利用率低等。

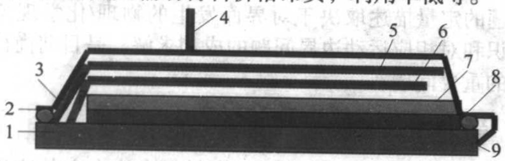


图6.2-50 真空袋法产品铺设方式
1—模具；2—密封胶带；3—真空袋膜；4—真空泵口；5—透气毡；6—带孔隔离膜；7—脱模布；8—产品；9—压敏胶带

7.2 注意事项

① 袋压成形的模具要有足够的强度，能经受成形过程中的热压作用和外力冲击等。

② 在使用前必须仔细地检查模具和橡胶袋或真空袋，防止漏气。所选用的橡胶袋和真空袋要防止树脂等的侵蚀。

③ 真空袋压成形时，当真空压力较小时可以用刮板辅助加压，以便排除气泡。

7.3 应用及发展

以高强度玻璃纤维、碳纤维、硼纤维、芳纶纤维和环氧树脂为原材料，用袋压成形方法制造的高性能复合材料制品，已广泛用于飞机、导弹、卫星和航天飞机。如飞机舱门、整流罩、机载雷达罩，支架、机翼、尾翼、隔板、壁板及隐形飞机等。

8 卷绕成形

卷绕成形工艺是用预浸胶布在卷管机上热卷成形的一种复合材料制品成形方法。其原理是借助卷管机上的热辊，将胶布软化，使胶布上的树脂熔融。在一定的张力作用下，辊筒在运转过程中，借助辊筒与芯模之间的摩擦力，将胶布连续卷到芯管上，直到要求的厚度，然后经冷辊冷却定型，从卷管机上取下，送入固化炉内固化。管材固化完全后脱去芯模，即得到复合材料管材。

8.1 材料

（1）基本组成

卷绕成形工艺生产所需的主要原材料有增强材料（如玻璃布、石棉布、合成纤维布、玻璃纤维毡、石棉毡、碳纤维、石棉纸、牛皮纸等）和合成树脂（如酚醛树脂、氨基树脂、环氧树脂、不饱和聚酯树脂、有机硅树脂等）。玻璃布一般采用平纹布或人字纹布。斜纹布容易变形，这给浸胶和卷管工艺都带来很大的不便，不宜用来卷管。

（2）预浸胶布的制备工艺

预浸胶布的制备是使用经热处理或化学处理的玻璃布，经浸胶槽浸渍树脂胶液，通过刮胶装置和牵引装置控制胶布的树脂含量，在一定的温度下，经过一定时间的烘烤，使树脂由A阶转至B阶，从而得到所需的预浸胶布。通常将此过程称之为玻璃布的浸胶。该过程如图6.2-51、图6.2-52所示，预浸胶布质量指标如表6.2-28。

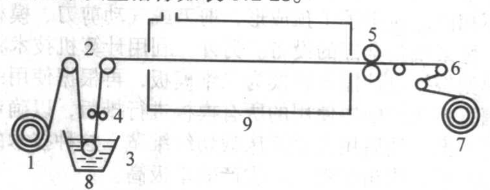


图6.2-51 卧式浸胶机示意图
1—玻璃布；2—导向辊；3—浸胶辊；4—挤胶辊；5—牵引辊；6—调节辊；7—收卷；8—胶槽；9—烘箱

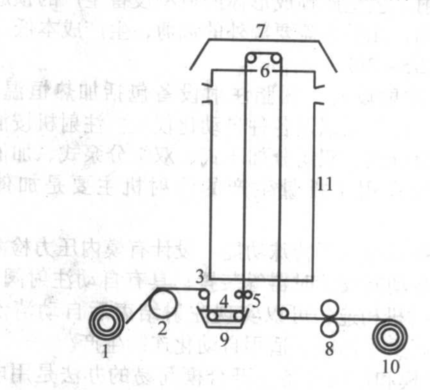


图6.2-52 立式浸胶机示意图
1—玻璃布；2—导向辊；3—导向辊；4—浸胶辊；5—刮胶辊；6—张力辊；7—抽风罩；8—牵引辊；9—胶槽；10—收卷；11—烘箱

表6.2-28 预浸胶布质量指标

玻璃布规格	黏结剂	胶布指标		备注
		含胶量/%	不溶性树脂含量/%	
0.1或0.2平纹布	616酚醛	35~43	<5	要求胶布不互相粘在一起
0.1平纹布	环氧酚醛（6:4）	35~43	<3	
0.2高硅氧布	616酚醛	33~41	<5	
0.15单向布	环氧酚醛（6:4）	38~44	<3	

8.2 工艺与工装

（1）卷绕工艺过程

卷管成形工艺示意图见图6.2-53。生产基本过程是：首先清理各辊筒，然后将加热辊（前支撑辊）加热到设定温度，调整好胶布张力。在压辊不施加压力的情况下，将引头布先在涂有脱模剂的管芯上缠约1圈，然后放下压辊，将引头布贴在热辊上，同时将胶布拉上，盖贴在引头布的加热部分，与引头布相搭接。引头布的长度约800~1 200 mm，视管径而定，引头布与胶布的搭接长度，一般为150~250 mm。在卷制厚壁管材时，可在卷制正常运行后，将芯模的旋转速度适当加快，在接近设计壁厚时再减慢转速，至达到设计厚度时切断胶布。然后在保持压辊压力的情况下，继续使芯模旋转1~2圈。最后提升压辊，测量管坯外径，合格后从卷管机上取下，送入固化炉内固化成形。

（2）卷绕工艺参数

卷绕的工艺参数主要包括前支承辊的温度、压力和张力

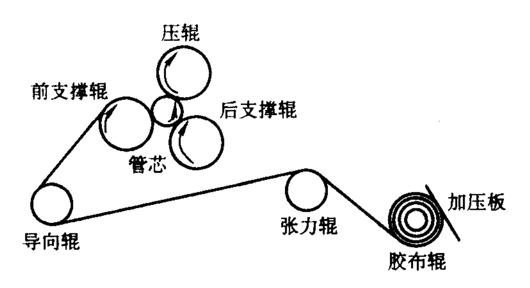


图 6.2-53 卷管工艺示意图

的控制、产品厚度控制、底布、管芯温度等。

1）支撑辊的温度　卷管时前支撑辊（热辊）的表面温度是卷管工艺中的一个重要参数，对于卷管质量有很大的影响。通常，卷制环氧酚醛（6:4）管时控制在60～100℃，卷制酚醛管时控制在80～120℃。当胶布的不溶性树脂含量较高时，应相应提高卷管温度。卷管温度是否合适，主要根据胶布预热的情况来判断。胶布在卷入时必须充分发软发粘，但又不要有明显的流胶现象，因为胶流多了容易引起粘辊和表面出皱等不良现象，影响产品质量。在连续卷管过程中，热辊表面会粘上一些树脂，应注意用铜板将热辊表面的树脂层铲去。

2）压力和张力的控制　卷管时靠张力的作用来获得一定的层间压力。在一般情况下，张力略大一点有利于将管卷紧和消除气泡。卷管时应注意胶布张力的均匀性，如果出现一边松一边紧的情况，应及时采取措施。压辊的作用一方面是将胶布压紧，使管卷得比较紧，另一方面是将管芯加压。由于摩擦力的作用，使管芯继续转动，达到卷紧的目的。压辊的重量是一定的，但管芯所受压力可以通过调节两个支撑辊间的距离来加以调节。两支撑辊间的距离，一般控制在管芯直径的1/3～1/2。通常，卷管时的线压力为40～70 N/cm。

3）产品厚度控制　卷管时玻璃钢管的厚度控制可以采用下述两种方法。①卡板法。当卡板能插入管芯两端未卷胶布处和热辊之间间隙时，就割断胶布。卡板厚度：当卷0.1 mm厚的胶布时，应比规定的壁厚小0.3～0.5 mm；当卷0.2 mm的胶布时，卡板的厚度应比壁厚小0.4～0.6 mm。②标尺法。在压辊的滑道上作出标记，随着压辊的上升就可测得管壁的厚度。上述两种控制管壁的方法中以卡板法较为精确。

4）底布　在卷管过程中，为了使胶布能粘到管芯上并使玻璃钢管卷紧，应先在管芯上包底布。底布对管子的质量影响很大。底布的长度以管芯周长的两倍为好。底布应选比较平整的胶布，不溶性树脂的含量要略高一点，以免底布很快粘在一起，使底布卷不紧。用手卷底布时要卷紧卷齐，放到卷管机上空转两、三圈，使底布卷紧后再卷管。

5）管芯温度　管芯温度以30～40℃为宜，温度太低使底布粘接不好，产生分层；温度太高，底布发粘卷不好，容易产生皱褶，影响管子质量。

（3）卷管设备、管芯

卷管设备一般采用三辊卷管机，其规格取决于所要卷制的管材的最大长度和管径。常用卷管机有1 000 mm、2 000 mm、6 000 mm三种长度规格，其工作原理和结构基本相同。

管芯可用铸铁管、无缝钢管和圆钢加工制造，其中以无缝钢管为最好。无缝钢管的壁厚不应小于5 mm，壁太薄的管芯在使用中容易变形。为了使玻璃钢管内壁光洁并容易脱模，要求管芯外表面的粗糙度为 R_a1.6 μm，并有一定的锥度，一般可采用0.1～0.15 mm/m。为脱管方便，还应在管芯的大头钻一个通孔，孔径随管径大小而异，如100 mm的管芯通孔直径为20 mm左右。通孔的位置一般距端头40～60 mm。长期使用的管芯应考虑磨损，因此加工管芯时其外径应接近正偏差。

（4）常见问题及对策

1）管内壁起皱或变形　这主要是由于底布的毛病引起的，只要管芯温度和底布质量控制好，注意操作，就基本能够避免此类毛病的出现。

2）管外表起皱或起泡　这种现象可能在加热固化后显露出来。对于最外一层起皱起泡，可在管卷好后包上一两层玻璃纸，用玻璃布带缠紧再加热固化，就基本上可以消除此类缺陷。

3）管壁多层起皱起泡　引起这种情况的原因很多，如续布没有续平、胶布张力不匀、热辊粘胶厚、表面不平整、胶布含胶量不匀或局部含胶量过高发生粘辊等，要依次排除解决。

4）层间粘接不良　这种缺陷通常是在机加工中暴露出来的，较难在前期发现。产生这种现象的原因，可能是由于胶布含胶量过低或不溶性树脂含量过高，也可能是卷管温度过低引起的。

8.3 应用发展

该工艺的特点是成形方法简便，效率高，产品质量稳定，适宜工业化大批量生产；缺点是需用玻璃布作增强材料，只能制作定长管，而且一般因无表面毡与短切毡构成的富树脂内衬层，因此在耐腐方面的应用受到一定限制。

9 管道连续成形

连续缠管工艺研究始于20世纪50年代，美国最早研制出立式移动芯轴式连续缠管机。同期，法国研制出外牵引卧式连续缠管机。60年代末期，美国又研制出链条钢带式连续缠管机，一般用于小口径管道的生产。80年代，出现采用塑料管和玻璃钢复合工艺，即EPF法，用此法生产的复合材料管比普通玻璃钢管的防腐、抗渗性更好。

我国从20世纪70年代开始进行研究玻璃钢连续缠管设备，先后研制成功步进式8瓣模连续缠管机和凸轮推动钢带式连续缠管机，并已投产使用，但后来没有推广。进入90年代，我国先后从以色列、意大利和美国引进了连续缠管生产线，可以生产直径400～2 400 mm的玻璃钢管。

与定长玻璃钢管生产工艺相比，连续缠管工艺有如下特点：

1）连续生产，易实现自动化管理和快速固化，生产效率高；

2）需要的辅助设备少，特别是模具需用量少，产品更换投资少；

3）产品长度可任意切断，使用长管（12 m或15 m）可以减少管接头数量，降低工程造价，减少施工量；

4）生产过程自动化，工艺参数集中控制，产品质量稳定并容易保证。

9.1 材料

（1）增强材料

1）表面毡　用于玻璃钢管内表层，在管道防腐、抗渗和耐磨方面起着重要作用，它是一层富树脂层，含量在90%左右，厚度为1.55～2.5 mm。常选用30～60 g/m² 的表面毡。

2）短切玻纤毡或针刺复合毡与表面毡合用　作为第二层，树脂含量为70%±5%，它是内衬层与加强层的过渡层。紧接内衬层，同样起耐腐蚀作用，以防止毛细管现象的发生。

3）无捻粗纱　用于玻璃钢管的结构层（强度层），是产品强度的关键，树脂含量达25%～35%，起增强作用，其厚

度根据受力情况而定。要求选用的无捻粗纱易浸透树脂，缠绕过程不起毛，纤维束内各股纱之间松紧程度均匀。通常采用直径 13 μm 合股 2 400 ~ 4 800 tex 无捻粗纱。

(2) 树脂基体

连续缠管用的树脂主要是不饱和聚酯树脂，树脂的牌号取决于产品的使用条件和工艺要求。连续缠管工艺对树脂的要求是：黏度适当，易浸透纤维，凝胶时间长，固化时间短，固化放热低，固化收缩小。

此外，为了防止埋在地下的管道受土壤中腐蚀性介质的侵蚀，通常在管道外表加上一层保护层，由 100% 的耐腐树脂组成。另外，该层中加有增韧剂、抗老化剂，用以对管道起抗老化、增加使用寿命的作用。其厚度一般为 0.25 ~ 0.5 mm。

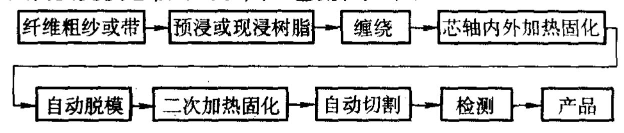
(3) 辅助材料

为了提高管材的刚度，通常在增强层中加入石英砂，其添加量最高可达 30%。脱模剂用聚酯薄膜，薄膜裁成带，宽度为钢带宽度的一倍，缠绕搭接 1/2。

9.2　工艺与工装

(1) 工艺流程

管道的连续成形工艺是用预浸或现浸树脂的玻璃纤维或玻璃布带，按一定的缠绕规律在旋转或不旋转的芯轴上，同时经过芯轴内、外加热固化成形，在外力的作用下牵引脱模，再经二次固化后切割成一定长度的管材。改变管径时，只需要更换芯轴即可。其工艺流程如下：



(2) 塑料与连续制管复合工艺

此法是将挤出、拉挤、纤维缠绕成形三种工艺方法相结合进行的综合工艺方法。此法被称为 EPF 法。生产过程如图 6.2-54 所示。

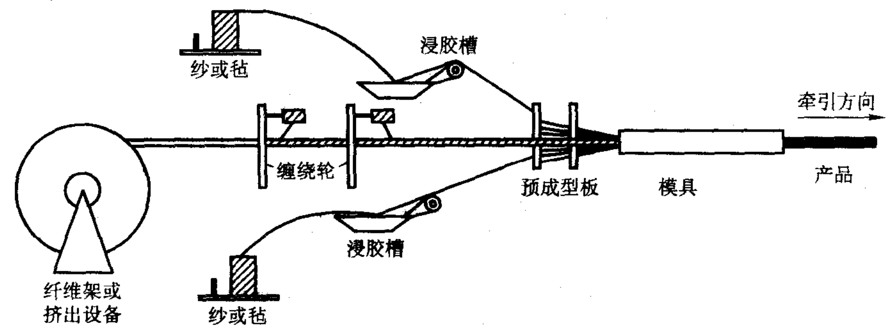


图 6.2-54　EPF 工艺示意图

首先是连续挤出热塑性塑料管，然后在冷却罐中冷却定型。在定型后的塑料管表面，用浸胶的无捻玻璃纤维纱环向或纵向铺层。玻璃纤维纱要通过浸胶槽，槽中的树脂胶液是由树脂、引发剂、固化剂和促进剂混合而成。在胶槽中的挤胶辊控制玻璃纤维纱中的树脂含量。浸胶后的玻璃纤维纱与轴向方向一致，通过预成形模具铺放在的塑料管道的表面。

为提高管道的尺寸精度、耐候能力、耐磨性、吸湿性和降低表面粗糙度，可以通过一个十字形芯模挤出机构，把热塑性树脂涂刷在管道的表面上。管道在通过引拔机构之前被冷却。最后自动切割成一定长度。

EPF 法的特点如下。

1) 以挤出的塑料管做内衬层，代替芯模，解决了连续缠管工艺中脱模难的问题。

2) 省去了内表面防腐层，工艺较其他连续制管技术简单，生产效率高，经济效益好。用此法可生产直径 46 mm、壁厚 4.5 mm 的 PVC/GFRP 复合管的速度达 36 m/h。

3) 产品质量容易保证，特别是防腐蚀、抗渗漏及电绝缘性能等，均优于普通玻璃钢缠绕管。

4) 产品截面内有一层环向缠绕层，使拉缠制品在具有较高纵向强度的同时，还具有良好的横向强度和抗扭性能。

(3) 连续布带缠绕（干法、湿法）

1) 卧式干法连续缠绕　此法是用预浸布带进行缠绕成形的工艺。其工艺流程主要包括纵向和环向缠绕、芯轴内加热固化、第二次固化、外牵引脱模、切割等工序。生产过程如图 6.2-55 所示。

2) 卧式湿法连续缠绕　此法是用玻璃纤维粗纱在线浸树脂胶液进行缠绕生产的工艺。由于纱线的浸胶方式不同，又分为环向纱浸胶和纵向纱浸胶两种类型。

1) 纵向纱浸胶湿法连续成形，如图 6.2-56。

此法是用无捻粗纱缠绕。其特点是纵向纤维浸胶，环向纤维靠纵向纱挤出的多余胶浸透。此法芯轴不旋转，但表面光洁度要求很高，为了顺利脱模，应有脱模锥度。此法的缺点是纵向纱浸胶后行程过长，易流胶。

2) 环向纱浸胶湿法连续成形，如图 6.2-57。

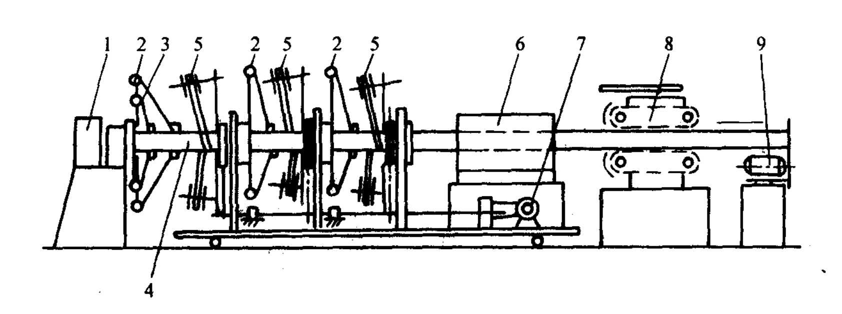


图 6.2-55　卧式干法连续缠绕工艺示意图

1—控制装置；2—固定带盘；3—聚酯薄膜；4—管状芯轴；
5—环向带盘；6—固化炉；7—电动机；8—牵引机；9—切割装置

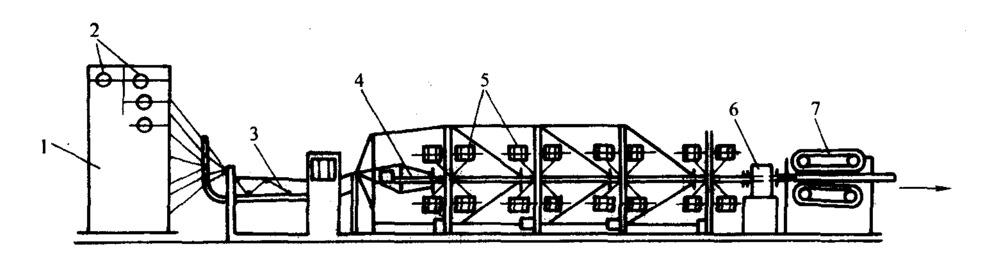


图 6.2-56 纵向纱浸胶连续缠绕管示意图
1—纵向纱架；2—纵向纱团；3—浸胶槽；4—固定芯模；
5—环向缠绕装置；6—高频固化炉；7—牵引机构

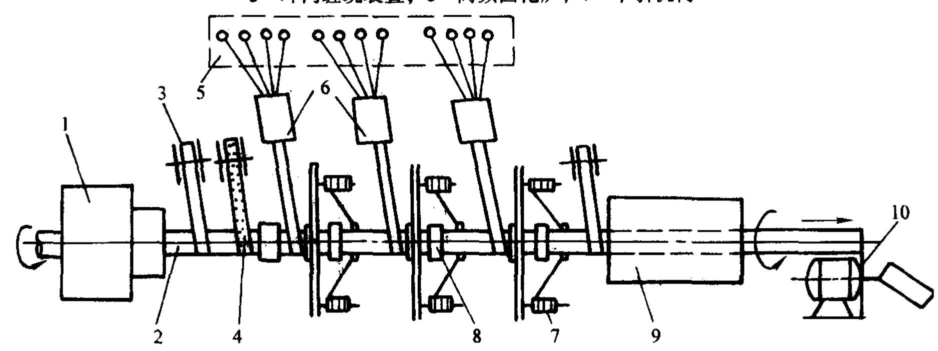


图 6.2-57 环向纱浸胶连续缠管示意图
1—传动装置；2—芯轴；3—脱模片；4—玻璃纤维毡；5—环向纱架；
6—浸胶槽；7—纵向纱团；8—加热装置；9—固化炉；10—切割装置

环向纱浸胶湿法连续成形工艺的关键问题是如何实现自动脱模。因此，芯轴的旋转和移动成为自动脱模的前提条件。

(4) 淋胶式生产工艺

该工艺的特点是无纵向缠绕纱，环向缠绕纱也不直接经过浸胶槽，管材轴向强度靠短切玻璃纤维保证。为了提高管材的刚度，生产过程中加入石英砂。该工艺可以生产 400 ~ 2 400 mm 玻璃钢管。如图 6.2-58。

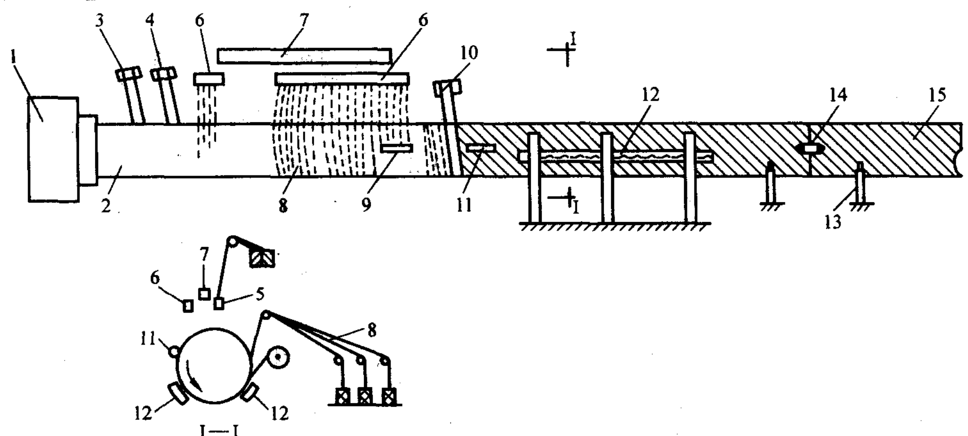


图 6.2-58 淋胶式连续缠绕管示意图
1—传动装置；2—钢带式芯轴；3—聚酯薄膜；4—表面毡；5—纤维切断装置；6—淋胶槽；7—石英砂漏槽；
8—环向纱；9—浸胶辊；10—表面毡；11—压实排所辊；12—远红外加热器；13—支撑架；14—切断器；15—成品管

该工艺具有如下优点：

1) 无纵向纱缠绕，因此设备比其他工艺所使用的设备结构上简单；

2) 加入石英砂（最大加入量为 30%），能够提高玻璃钢管的外压刚度；

3) 生产全过程可自动化控制，产品质量稳定，重现性高；

4) 生产效率高，劳动强度低。

(5) 工艺参数

1) 缠绕张力　该成形方法的工艺参数应着重考虑强度层缠绕时无捻粗纱的预加张力。由于是连续一次完成成形，无法实现递减张力制度，通常采用一束纱在 6 ~ 8 N 的张力下进行缠绕。胶含量一般控制在 25% ~ 30%左右。

2) 环向缠绕时用纱量，按下式计算

$$N_1 = R_1 P(2 - \tan^2\beta_2) L_1 / 2n_1 f_1$$

式中，N_1 为一层环向用合股纱数；R_1 为管道半径，cm；P 为设计爆破压力，0.1 MPa；β_2 为纵向纤维与轴向夹角，(°)；L_1 为缠绕螺距，cm；n_1 为缠绕层数；f_1 为合股胶纱强力，10 N。

3) 纵向缠绕时用纱量，按下式计算

$$N_2 = \pi R_1^2 P / JMf_2 \cos\beta_2$$

式中，N_2 为纵向缠绕一层合股纱数；M 为每股纱的合股纱数；J 为缠绕层数；f_2 为合股纱的胶纱强力，10 N。

4) 强度层厚度计算（树脂含量按 25%计）

环向层厚度，按下式计算

$$\sigma_2 = n_1 N_1 Q_1 (1/d_1 + 25/75 d_2) / L$$

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

式中，n_1 为层数；N_1 为一层环向用合股纱数；Q_1 为一股纱质量，g；d_1 为玻璃密度，g/cm³；d_2 为树脂密度，g/cm³；L 为缠绕螺距，cm。

纵向层厚度，按下式计算

$$\sigma_3 = n_2 N_2 Q_2 (1/d_1 + 25/75 d_2)/\pi\phi$$

式中，n_2 为层数；N_2 为一层纵向纱合股纱数；Q_2 为一股纱质量，g；d_1 为玻璃密度，g/cm³；d_2 为树脂密度，g/cm³；ϕ 为管直径，cm。

强度层厚度等于 $\sigma_2 + \sigma_3$。

5）缠绕规律　主要是指环向和纵向纱的排布规律。排纱的技术关键，是指使纤维均匀、稳定、平整地排布在芯轴表面。排纱有平接和搭接两种，一般环向纱采用搭接，纵向纱采用平接。就搭接规律来讲，必须满足以下要求：

$$搭接方式 = (n-1)/n$$

式中 $n = 1, 2, 3, 4 \cdots k$。

$n=1$ 时，搭接为平接；

$n=2$ 时，搭接为 1/2；

$n=3$ 时，搭接为 2/3；

$n=k$ 时，搭接为 $(k-1)/k$。

6）纵向纱片数计算　纵向纱排布比较简单，要求纱片均匀布满芯轴表面，即纱片宽度加起来后等于该层的圆周长，即

$$m = \pi D / b_m$$

式中，m 为纱片数；b_m 为每条纱片宽度，mm；D 为铺设层管径，mm。

7）环向缠绕角　环向缠绕角与管径和纱片宽度有关，其关系式为

$$b_m = \pi D \sin\alpha / \tan\alpha = \pi D \cos\alpha$$

式中，α 为环向纱缠绕角；b_m 为每条纱片宽度，mm；D 为铺设层管径，一般取管的外径，mm。

8）加热固化　为了提高固化速度，实现连续快速生产，除采用树脂快速固化配方外，加热是重要的工艺措施，一般都采用芯模加热和加热炉二次固化相结合方式。目前广泛采用高频加热和远红外加热等方式。

9.3　应用发展

该方法适宜工业化大批量生产，效率高，产品质量稳定。目前，该工艺方法的研究向大型和高压发展。

10　板材连续成形

连续成形工艺，是指从投入原材料开始，经过浸胶、成形、固化、切断等工序，直至最后获得成品的整个工艺过程，都是在连续不断地进行。

根据生产的产品不同，连续成形工艺分为连续拉挤成形工艺、连续缠绕成形工艺和连续制板工艺。本节主要介绍板材的连续成形工艺。

连续制板工艺主要是用玻璃纤维毡、布为增强材料，连续不断地生产各种规格平板、波纹板和夹层结构等。

连续成形工艺的特点是。生产过程完全实现机械化和自动化，生产效率高；生产过程不间断，制品长度不限；产品无需后加工，生产过程中边角废料少，节省原料和能源；产品质量稳定，重复性好，成品率高；操作方便，省人力，劳动条件好；成本低等。

连续成形技术始于美国，迄今已有 30 多年的发展历史。当今以美、日、法、英等国较为先进。近年来，发展更快，特别是拉挤成形工艺，年增长率为 10%～12%。其中，连续制板工艺始于二战后复合材料工业由军转民时代。首先是在法国实现工业化生产，此后美国、日本也相继投产，目前以美国 Filon 公司的连续制板生产技术最先进。

我国自 1965 年初开始研究，首先研究成功的是钢丝网增强聚氯乙烯波形板连续生产线，产品为横波形瓦，厚度为 0.8～1.0 mm，宽 1 000 mm，长度不限。20 世纪 70 年代在上海研制成功纵波聚酯玻璃钢生产线。80 年代，秦皇岛耀华玻璃钢厂、南京复合材料总厂、无锡树脂厂分别先后从英国 Laminated Profiles 公司和美国 Filon 公司引进了玻璃钢板材连续生产线。美国 Filon 公司的板材生产技术，达到国际先进水平。目前，国内连续板材生产线已有 11 条，其中 4 条引进，国产机组品种已多规格化。既能用好料（毡材）生产透明板材，又能利用废料回收的粉料生产板材的机组已成功投产，产品畅销市场。

10.1　原材料

（1）树脂及辅助剂

连续波形板成形多数使用不饱和聚酯树脂。从生产的工艺性及产品的使用性出发，希望所选不饱和聚酯树脂有较高的机械强度、良好的耐冲击性和耐候性、较低的固化收缩率以及适当的黏度，以便对玻璃纤维有良好的浸润性。对于采光的波形瓦来讲，希望树脂固化后有良好的透光性能。

在树脂的胶液配方中，还要引入引发剂、促进剂、颜料、填料等。

（2）增强材料

通常有玻璃纤维毡、玻璃布和短切玻璃纤维。当然随用途不同，各种人造纤维、无机纤维、植物纤维等均可采用。目前，多选用玻璃纤维无捻粗纱，经过短切成毡。

10.2　板材连续成形工艺

板材连续成形工艺，国内外大致相同，只是在设备的局部构造和工艺措施方面略有不同。

（1）横向波纹板生产工艺

横向复合材料波纹板成形工艺，又分为热塑性和热固性两种。

热塑性复合材料波纹板主要是指钢丝网增强 PVC 波纹板，成形过程为首先将聚氯乙烯塑料薄片（厚 0.4～0.8 mm）和钢丝网，经过预热器加热到 PVC 熔融温度，再经对辊加压复合之后，送入压波机成形，成形后的复合波纹板，在压波机内风冷定型。由于压波机连续运转，成形后的横波板不断向前输送，最后由切割器定长切断。成品的长度由用户决定，6 m 长以内的作板材包装，大于 6 m 的可成卷包装。

热固性聚酯玻璃钢横波板成形工艺流程如图 6.2-59 所示。

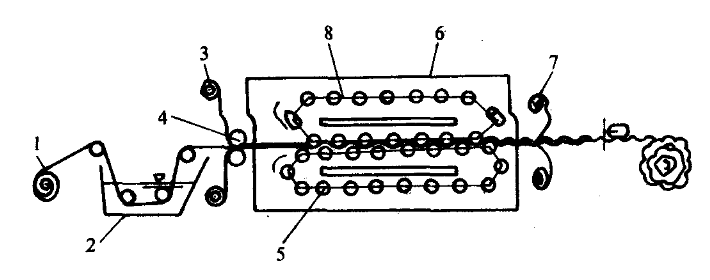


图 6.2-59　横波板成形工艺流程

用玻璃纤维毡1，经过浸胶槽2浸透树脂，进入成形机5之前，在浸胶毡的上下两面铺放聚酯薄膜3，并由对辊4排除起泡，形成“夹芯带”后进入固化室6内，由加热器8使之凝胶固化，在成形机5的连续运转过程中，固化定型成波纹板。当波纹板走出固化室时，由收卷装置7将上下聚酯薄膜收卷再用。最后经过纵横向切割机切边和定长切断。成品可以是卷状，也可以切成6 m长的板材。

(2) 纵向波纹板生产工艺

纵向波形板连续成形机组分为两种：一种是从无捻粗纱制毡开始，最后连续生产出玻璃钢波形板；另一种是以玻纤毡为原料，直接生产玻璃钢波形板。图6.2-60为以无捻粗纱为增强材料的纵波板成形机组和工艺。

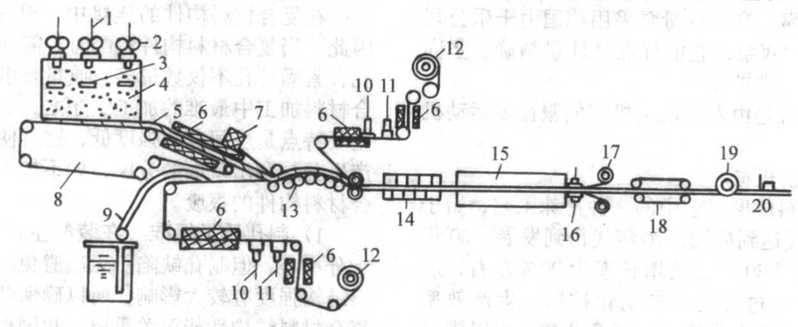


图6.2-60 纵波板成形工艺流程

1—粗纱；2—切断装置；3—松散器；4—沉降室；5—毡片；6—加热器；7—纵向纱；8—传送带；9—浸胶树脂；10—固化剂；11—耐候性树脂；12—薄膜；13—弧面辊台；14—成形和校准装置；15—固化室；16—冷却水；17—薄膜；18—牵引机；19—纵向切割器；20—横向切割器

以无捻粗纱为增强材料的连续制板工艺，可分作制毡、浸胶、成形固化、切割四部分。首先是无捻粗纱1经切断装置2、松散装置3和沉降室4制成毡片5，依靠传送带8，经过加热器6烘干，送入浸胶工段。增强毡5的浸胶过程分两部分：一是在成形薄膜12上涂耐候性树脂表面层10、11；二是毡片在弧面辊台13和纵向纱7的作用下，被铺在下薄膜12上的树脂9浸透。应特别注意，上下薄膜上的耐候性树脂层。在与浸胶毡接触时，一定要达到凝胶初固化阶段，否则表面会起皱。由薄膜和浸胶毡组成的“夹层带”，通过成形装置14，预制成波纹状，进入固化室15后固化定型，再经过水（或风）冷却16，聚酯薄膜从波形板上剥离收卷，以备再用。制成的波形板材，在牵引机的推动下，经过纵向和横向切割器19和20定长切断，最后经过质检、包装入库。

南京引进Filon公司的成形机组，全长48 m，生产率为500～4 500 m/日，需要操作工人仅5名。

用毡做增强材料的连续制板工艺与用无捻粗纱作增强材料的制板工艺的区别，仅在于制毡部分。因此，在后一机组中，只要将制毡机构拿掉，换上增强毡便可以正常生产。如果在连续制板机中换掉成波装置，便可生产平板。目前世界上最大的连续制板机可以生产宽3 m的板材。

10.3 应用及发展

(1) 几种常见的连续板材

透明玻璃钢板材根据其构造形式分为波形板、拱形板、夹层结构板、连续平板等。聚氨酯连续板材已被广泛应用。

玻璃钢波形板是建筑工业中用量最大的一种产品。主要用于临时建筑工程、工业建筑的屋顶采光及农业温室。与传统的石棉瓦相比，具有质量轻、强度高、抗冲击、能透光及美观耐久等特点。

国内较大型的连续板材生产单位南京费隆复合材料有限公司费隆板材分厂主要生产玻璃钢板材，其关键技术和设备从美国索亥俄学公司SILMAR/FILON公司引进，可生产板材厚度0.6～2.5 mm，宽度0.8～1.4 mm任意长度的平板、彩条板、汽车墙板、麻面板、太阳能板及透明采光板等各种规格、形状的玻璃钢板材。其产品广泛地应用于化工防腐的内衬，管道包扎，墙体内外装饰，大型厂房的遮阳、采光，太阳能收集器及温室、暖房等。图6.2-61为费隆板材分厂生产的用于温室采光的连续板材和暖房。

图6.2-61 采光连续板制造的温室和暖房

玻璃钢波形板就波纹形状而言，有标准连续圆弧波、连续异形波纹和不连续异形波纹等。

1）标准型连续圆弧波形　它可以和石棉瓦、镀锌铁皮瓦配合使用，表6.2-29为国产玻璃钢波形板规格。

表6.2-29 国产波形板规格

种类及用途	长度/mm	宽度/mm	厚度/mm	波数/T	波距/mm	波高/mm
配合镀锌铁皮波形板	1 800	800	0.8～1.3	8.5	94	25
配合小波石棉水泥瓦	1 800	720	0.8～1.3	11.5	63.5	16
配合中波石棉水泥瓦	2 400 1 800 1 500 1 200	745	1～1.5	5.7	131	33
普通玻璃钢瓦	1 800	740	0.8～1.2	10	75	20

2）连续异形波纹　连续异形波纹是根据用户要求确定，常见的有3种波形：梯形、半圆形、锯齿形。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

3）不连续异形波纹　不连续异形波纹的波纹距离不等，在波纹之间夹有平板部分，不连续异形波纹主要有不连续梯形、不连续半圆形、不连续小半圆形。

（2）聚氨酯连续板材

聚氨酯连续板材主要采用高压发泡机成形，高压连续板材发泡机是生产聚氨酯连续板材的专用设备，该机器设计先进、功能强大、质量可靠。高压计量泵采用德国力士乐公司的 A2VK 系列高压轴向柱塞泵，它的优点是计量精确、坚固耐用、耐腐蚀、耐磨损、维护简单。

高压连续板材发泡机是由发泡机主机和伺服往复运动机构两大部分组成。

（3）发展趋势－拉挤板材

拉挤成形是复合材料成形工艺中的一种特殊工艺，始于 20 世纪 50 年代，60 年代达到应用，70 年代得到发展，80 年代发展速度达最快，美国 80 年代的增长率为 20% 左右，居各种成形方法之首，生产过程完全自动化控制，生产效率高；产品强度高，制品纵横向强度可以任意调整，可以满足不同力学性能制品的使用要求；生产过程中无边角废料，产品不需要后加工，省原料，省能耗；制品质量稳定，重复性好，长度可以任意切断，受到各国同行们的重视。拉挤板材也会随着拉挤成形工艺的发展而逐渐发展，必将代替传统的板材成形工艺。

11　连接及胶接

复合材料结构连接在复合材料结构中占有重要地位，它既包复合材料元件（或组件）之间的连接，也包括复合材料元件（或组件）与金属元件（或组件）之间的连接，结构连接会增加结构重量，在连接处也容易发生破坏，还增加了制造困难，因此在结构设计中应尽量减少连接数量。但是由于材料尺寸的限制，或者为了便于加工、便于运输以及开口等需要，在结构中没有连接又几乎是不可能的。

通常用于金属结构部件之间的两种主要连接方法，即机械紧固件连接和胶接连接也适用于复合材料的连接。纤维增强复合材料与一般金属材料的区别是：强度和刚度是各项异性的，层间强度低。在连接部位的应力集中或应变集中严重，在此区域载荷重新分配的能力较弱，因而对连接区的内力和变形进行分析就变得非常重要。对复合材料的连接进行分析和正确设计，是保证结构连接成功的首要条件。

（1）机械连接

1）机械紧固件连接的优点有：①抗高温和抗蠕变的能力大；②连接强度分散性小；③抗剥离能力大；④易于拆卸、组合、检查。

2）机械紧固件连接的缺点有：①复合材料层合板开孔产生应力集中，承载能力降低，一般只能达到连接基板开孔时极限强度的 20%～50%；②接头重量较大；③总的结构连接效率低。

（2）胶接连接

1）胶接连接的主要优点有：①不会因钻孔引起应力集中和纤维切断，不减少承载横剖面面积；②与连接形式相同的机械连接件比较，在受力较小的次要结构上，胶接连接件能够减重约 25%，在受力大的主要结构上，胶接连接件能够减重 5%～10%；③能够获得平滑的结构表面，连接元件上的裂纹不易扩展，密封性较好；④大面积胶接成本低；⑤可用于不同材料之间的连接，无电化腐蚀问题；⑥加载后的永久变形较小；⑦便于实现连接强度的优化设计。

2）胶接连接的缺点有：①连接元件表面需要仔细处理；②强度分散性大，由于湿度、温度等环境因素的影响，胶接强度会逐渐降低；③对胶接质量的无损探伤比较困难；④在大多数性情况下是不可拆卸的。

11.1　复合材料机械连接技术

（1）复合材料结构特种紧固件

适于复合材料结构应用的各种特种紧固件有双金属铆钉、高锁螺栓、螺栓、铆钉、复合材料螺栓等。

（2）复合材料制孔工艺

在复合材料构件的连接中，机械连接占据着主要地位，因此，当复合材料构件装配时，需加工出成千上万个紧固件孔，紧固件孔不仅数量多，质量要求高，而且难度大，是复合材料加工中最难的加工工序之一。由于复合材料层合板的主要特点是层间剪切强度低，这就使得钻孔中的轴向力容易产生分层和出口端的分层，如不加以防范，会导致昂贵的复合材料构件的报废。

1）制孔质量标准　在装配生产中发现，即使工艺过程十分小心，但制孔缺陷仍无法避免。由于制孔质量对复合材料结构强度有较大影响，所以确保装配过程中的制孔质量对复合材料结构性能至关重要。我国根据国外已有的制孔质量标准，制定出了适于我国现有材料、工艺条件的制孔质量标准。

2）先进制孔技术　复合材料制孔技术的最新发展是，一方面采用聚晶金刚石（PCD）钻头进行高速（15 000 r/min 以上）钻削，以取消钻孔过程中的支撑垫板，提高制孔质量和刀具寿命；另一方面对结构中出现的复合材料与金属（如钛合金）叠层材料的钻孔开发了啄式制孔和自适应制孔技术。

（3）复合材料机械连接的一般设计原则

复合材料机械连接的一般设计原则是：①满足连接强度要求；②连接系统重量轻；③便于加工制造、装配和维修；④满足抗电化腐蚀的要求；⑤满足接头的可靠性和疲劳寿命的要求；⑥满足破损－安全要求；⑦考虑使用环境的影响和要求；⑧连接系统的成本要低。

（4）机械连接工艺

适用于复合材料结构的专用结构件在安装时必须满足一些特殊要求。只有这样，机械连接在复合材料结构中应用才有可能。

1）螺接工艺要求

① 紧固件与孔的配合，要求达到 H8/f8，孔与板的垂直度偏差在 2°以内。

② 复合材料构件表面斜度超过 5°时，必须使用特制倾斜度的垫圈。

③ 除非传力件外（如电缆导管夹子、垫板等），螺栓的螺纹部分不允许在孔的挤压部位。

④ 在连接部位，特别在潮湿部位安装高载紧固件，一律采用湿装配。湿装配时，孔内或紧固件应涂密封胶，允许螺纹粘上密封胶，螺母必须在胶的施工期内上紧完毕。紧固件间（如螺母与螺栓）或紧固件与板之间存在较大电位差时，也应采取同样措施。

⑤ 多钉连接安装时，不宜逐一地将单个螺栓一次拧紧，而应均衡，对称地将所有螺栓分若干次拧紧，直至达到规定的拧紧力矩值。对缝内密封的螺栓，需分两次拧紧，初次拧紧必须在密封剂活性期内完成，重拧必须在初次拧紧后 20 min 内进行，两次拧紧需在密封材料施工期内完成。

2）铆接工艺　由于复合材料（特别是碳纤维复合材料）延伸率小、层间强度低和抗冲击能力差等弱点，一般认为不宜进行铆接。但在一些承力不大的部位上，在采取一定工艺措施后，仍获得较普遍的应用。按钉杆镦粗情况的不同，可分为钉杆镦粗的铆接和钉杆局部变形的铆接，如半空心铆钉及双金属铆钉的铆接。

① 钉杆镦粗的实心铆钉铆接工艺　在复合材料结构上

应用最多的是TA1纯钛铆钉。这种铆钉在使用前，必须经真空退火处理，使其降低强度，改善塑性。铆接时，在锻头部位如为碳纤维复合材料，必须加厚度大于1 mm纯钛垫圈。对直径为 d 的纯钛铆钉，铆接复合材料的工艺参数如下：

铆钉孔径 = d + （0.3～0.4）

垫圈直径 = d + （0.1～0.2）

镦头直径 = (1.3～1.5) d

镦头高度 = (0.5～0.65) d

对碳纤维复合材料，必须尽量使用压铆，无法压铆时，可用M 51型铆枪锤铆，不得用大功率铆枪。

② 钉杆局部变形的半空心铆钉铆接工艺　为避免钉杆镦粗而造成基体孔壁损伤，国外研制了仅钉尾产生变形而主杆部分基本不膨胀的半空心铆钉和双金属铆钉，它既使层合板牢固地连接在一起，又不使孔壁损伤，是一类很适于复合材料结构连接的新型紧固件。

半空心铆钉有两种型式：a）双面埋头型半空心铆钉，它的材料为退火的55Ti-45Nb，其抗剪强度达345 MPa，承载能力较高，由于铆接时钉的主杆不变形，所以铆接力只等于铆同样材料实心铆钉的一半，它主要适用在副翼、舵面、调整片等要求双面埋头的操纵面外部结构；b）凸头型半空心铆钉，材料为蒙乃尔合金，铆接时在成形模的作用下形成帽形镦头，能有效地将构件连接在一起，它主要应用于内部结构。

11.2　复合材料胶接连接技术

（1）胶黏剂的选择

复合材料包括玻璃纤维增强的热固性塑料（玻璃钢）和热塑性材料、纸和棉布及石棉增强的层压材料、金属板与塑料和木材制成的复合板、金属箔与塑料膜或纸张制成的复合膜等。玻璃钢和层压材料的粘接都要选用强度高、耐热性好的胶黏剂。玻璃钢常用的胶黏剂有环氧胶、酚醛－缩醛胶、快固丙烯酸酯胶、α－氰基丙烯酸酯胶、聚氨基胶等。

胶黏剂选用的注意事项如下。

1）不要盲目地追求高强度，不要认为只有胶黏剂的强度高才能粘牢，其实不一定。

2）不能只重视初始强度高，更应考虑耐久性好。

3）高温固化的胶黏剂性能远高于室温固化的，要求强度高、耐久性好的要选用高温固化胶黏剂。

4）除了应急或小面积修补和连续化生产线外，最好不要采用室温快速固化环氧胶。

5）采用二乙烯三胺配制环氧胶，其试剂品要比工业品的粘接强度高10%～20%。

6）用新的低分子聚酰胺配制环氧胶要比存放两年特别是暴露一段时间的粘接强度高1倍以上。

7）白乳胶和酚醛胶不能用于粘接金属。

8）厌氧胶特别适宜粘接金属材料，因为某些金属如铜、铁等对厌氧胶固化有促进作用，能提高粘接强度。

9）多数厌氧胶粘不牢热塑性塑料和橡胶制品。

10）α-氰基丙烯酸胶虽然用途很广，但抵抗恶劣环境的能力最差，耐久性不好，仅适用于临时定位和修补。

11）要求透明性的粘接可选用聚氨酯胶、光学环氧胶、不饱和聚酯胶、聚乙烯醇缩醛胶。

12）医用胶黏剂应无毒害，不致癌，易排泄，无其他生理反应。

13）胶黏剂不应对被粘物有腐蚀性，例如聚苯乙烯泡沫板，不能用溶剂型氯丁胶黏剂粘接。

（2）粘接接头的设计

粘接接头由被粘物与夹在之间的胶层构成，是结构部件上的不连续部分，起着传递应力的作用。接头强度取决于胶黏剂的内聚强度、被粘物本身的强度和胶黏剂与被粘物界面的结合强度。而实测强度主要由三者之中最薄弱环节所支配，但还受接头形式、几何尺寸和加工质量的影响。为使粘接的优点得到充分发挥，而将其缺点尽量缩小，必须确定合理的粘接头结构。有人过分地追求胶黏剂的高性能，却极大地忽视了粘接接头的合理性，其结果是不能如愿以偿。这说明只有进行合理的接头设计，才能获得良好的粘接效果。因此，粘接接头结构的确定是黏接成败的关键因素，不可掉以轻心。粘接接头的设计就是对接头尺寸大小和几何形状的考虑，其目的是使粘接接头与被粘材料具有几乎相同的承载能力。

1）接头及其受力情况　为了确定出合理的粘接接头形式，很有必要了解接头的受力情况。接头在使用时的受力是相当复杂的，受到机械力、热和环境因素综合力的作用，其中最主要的是机械力。机械力基本可归纳为四种主要类型，即剪切力、拉伸力、剥离力、不均匀扯离（劈裂）力，如图6.2-62。

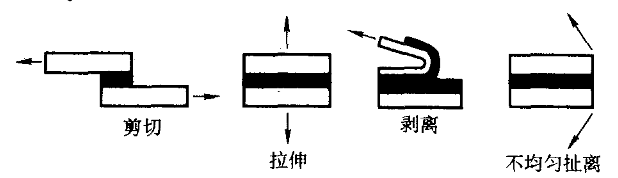


图6.2-62　接头受力类型

剪切力与胶层平行，实质为两个方向相反的拉伸力或压缩力；此时应力作用在整个粘接面积上，分布比较均匀，故可获得最大的粘接强度。

拉伸力，也称均匀扯离力，它与胶层垂直，均匀分布在整个粘接面积上。全部粘接面积承受应力，亦可得到最大的粘接强度。

剥离力与胶层成一定角度，力作用在一条直线上，容易产生应力集中，粘接强度低。

不均匀扯离力作用在胶层的两个或一个边缘上，而不是整个粘接面积，或者说是局部长度上受力，且不均匀，使粘接强度大为减小。

以上所述的只是接头承受的机械力，除此之外，在使用时还要同时承受热和环境的作用。

2）接头形式的选择原则　粘接接头的确定既是相当重要又是极其复杂的工作，既要考虑连接的方式，也要考虑被连接材料的特性。目前尚无成熟的理论指导，只能根据粘接接头的受力类型及其特点，在确定粘接接头时考虑如下一些原则。

① 尽量使胶层承受剪切力和拉伸力　将作用力引导到接头承受力的有利类型和方向上。由于胶层承受剪切力和拉伸力的能力最大，因此，在确定粘接接头结构时应尽量使胶层承受剪切力和拉伸力，或者设法将其他形式的力转换为能够承受的剪切力或拉伸力。而且也要考虑外力作用的有利方向。粘接接头主要承受剪切力时使用性能最好。

② 避免剥离和不均匀扯离　因为剥离和不均匀扯离都为线受力，应力集中比较严重，致使粘接接头在受到剥离力和不均匀扯离力作用时承载能力都很低，所以在确定粘接接头的结构时，应尽量避免剥离和不均匀扯离。若是无法实现，需要采取必要的加固措施予以改善或弥补。

③ 合理增大粘接面积　在可能与允许的条件下适当地增大粘接面积，能够提高胶层承受载荷的能力，这是非常必要的，尤其是对于结构粘接的可靠性更是一种有效的途径。像修补裂纹时开V形槽、加固时的补块等都是为了增大粘接面积。

④ 设法防止层间剥离　有的材料如酚醛胶布板、层压

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

塑料、玻璃钢板、石棉板、纤维板、复合膜等层间强度很低，如果采用搭接或平接容易出现层间剥离，而使粘接强度降低。此时宜用斜接形式。

⑤ 尽量避免应力集中　在胶黏剂与被粘物界面上存在着因材料不同而引起的应力集中。在粘接时应尽量避免应力集中，如果被粘物具有与胶黏剂相同的刚度，就不会出现应力集中。

⑥ 不同材料的合理配置　热膨胀系数相差很大的材料粘接，当温度变化时会在界面产生热应力，如果是因圆管的套接配置不当，就可能自行开裂。一般应该将热膨胀系数小的圆管套在热膨胀系数大的圆管的外面。

⑦ 方便粘接工艺的施行　有粘接接头的结构应为粘接工艺的施行提供方便，如涂胶、叠合、加压固化、检验等操作都能容易进行，不受妨碍。

⑧ 保持胶层均匀连续　胶层如果出现缺胶、厚度不均、气孔，就会造成应力集中，结果都要降低粘接强度。必须使所确定的接头结构能够保证胶黏剂形成厚度适当、连续均匀的胶层，不包裹空气，易排除挥发物。

⑨ 加工容易，美观价廉　确定粘接接头的结构主要是满足强度和其他性能的要求，也要考虑加工制造是否容易。如果所设计的接头形式尽管性能很好，可是制造困难，费用太高，也是不能被采用的。同时接头的形式也要适当地照顾一下美观性。

⑩ 容易装配与维修　粘接接头要与其他零件发生联系，不能给装配时带来困难，也应为以后的维修着想。

3）粘接接头的类型　接头的形式很重要，因为有机胶黏剂的最佳使用效果，是用于承受纯剪切或扭转产生的剪切力。实际上应用的接头形式可以是形状各异、变化多端，但总的都是几种基本类型的单独使用或相互组合的结果。掌握了基本类型粘接接头的性能和特点，便能根据具体情况设计比较满意的接头结构。

① 对接　对接就是将两个被粘接面涂胶后对在一起，成为一体。这对于破损件的修复很有用，因为它能基本上保持原来的形状。热塑性塑料制品的溶剂或热熔粘接，就可以采用这种对接形式，但不适用于金属和热固性塑料制品，因为对接承受的是不均匀扯离力的作用，容易产生弯曲和应力集中，对横向载荷十分敏感，难以承受轴向拉力。同时，粘接面积小，承载能力低，其结果是不牢易坏。如果实在不能改变原来的形状，一定要用对接，那就只好采用穿销、补块等加固措施。但对于新设计的结构粘接接头，最好避免采用对接接头。

② 斜接　斜接就是将两被粘物端部制成一定角度的斜面，涂胶之后再对接，实际上就是小于90°的对接，不过一般的斜接角不大于45°，斜接长度不小于被粘物厚度的5倍。应该说斜接承受的是剪切力，分布比较均匀，粘接面积增大，承载能力提高，不但纵向承载能力高，而横向承载能力也很高，也能保持原来的形状，因此，是比较好的一种接头形式。然而实际上应用并不广泛，其原因是斜面制备确实困难，若是配合不好，胶层厚度难以保证，很难收到预想的效果。

③ 搭接　搭接就是将一平板被粘物涂胶后叠合在另一平板被粘物端部一定长度上，由于是平面粘接，承受的主要是剪切力，分布比较均匀。单搭接剪切接头是最常用的接头形式，搭接粘接面积大，承载能力高，并随搭接宽度的增大而正比例地增加。虽然搭接长度的增加也会使粘接面积增大，但是承载能力与搭接长度却没有正比关系。根据理论计算和试验测定得知，在一定的搭接长度内，搭接接头的承载能力随着搭接长度的增加而提高，当达到某一定值后就不再提高了。

④ 套接　套接就是将被粘物的一端插入另一被粘物的孔内。其特点是受力情况好，粘接面积大，承载能力高，适用于圆管或圆棒与圆管的粘接。套接在插管时中心位置不好定正，胶层厚度不宜控制，这就要采取一些措施，如用专门的工具进行定位。另一简单方法就是在插入件的一端涂上胶，令其初步固化，然后再涂第2次胶进行装配，这样就能使胶层厚度有所保证，至少不会缺胶。

插入深度也和搭接长度一样不是越长越好，一般不超过管子外径的1.5～2.0倍，也可用下述经验公式计算：

$$L=0.8D+6$$

式中，L为插入管深度，mm；D为插入管外径，mm。

插管（或因棒）与圆管内径的间隙不应超过0.3 mm，否则将会因胶层太厚而降低粘接强度。

⑤ 嵌接　嵌接就是将一被粘物镶入另一被粘物空隙之中，故嵌接亦叫镶接。因为一般都要开槽，所以也称为槽接。这种类型接头受力情况非常好，粘接面积也大，能够获得很高的粘接强度。如果有可能采用嵌接形式一定会比较理想。

⑥ 角接　角接就是板材成一定角度的粘接，一般都为直角，这种接头加工方便，但简单的角接受力情况极为不好，粘接强度很低，实际上不能采用，只有经过适当的组合补强才能使用。

⑦ T接　T接也是板材接头的一种形式，因为在粘接时成为T形，由此而得名，它是角接的一种特殊形式。单纯的T形接头受到不均匀扯离和弯曲力的作用，粘接强度极低，不应该采用。如果实际上确需此种形式，可以采取一些补救措施，进行加固。

4）常用接头的分析与评价　由基本接头类型进行多种组合，可得到名目繁多的接头形式，也能根据实际需要进行任意组合。现介绍一些常用的接头形式，可供选用时参考。

① 平板粘接的接头　对于平板的粘接接头可采用对接、斜接、搭接、嵌接、角接、T接等多种形式。

② 圆棒粘接的接头　圆棒的粘接可采用对接、斜接、嵌接、套接等形式。

③ 圆管粘接的接头　圆管粘接可用对接、斜接、套接等形式。

④ 圆棒与平板的粘接接头　圆棒与平板的粘接可采用对接、嵌接。

⑤ 圆管与平板的粘接接头　圆管与平板的粘接可采用嵌接接头。

⑥ 圆棒与圆管的粘接接头　圆棒与圆管的粘接可采用套接接头。

⑦ 粘接与机械连接的混合接头　粘接与卷边、加铆、点焊等传统机械连接方式组成的混合接头，具有加固增强作用。

（3）胶接工艺

仅凭有好的胶黏剂，未必能获得高的粘接强度，这是因为粘接的质量好坏，成功与失败，在很大程度上取决于粘接的工艺方法。

粘接的一般工艺过程有表面处理、配胶、涂胶、晾置、叠合、清理、停放、固化、后固化、检验、整修等。

1）表面处理　表面处理就是用机械、物理、化学等方法清洁、粗糙、活化被粘物表面，改变表面性质，以利于胶黏剂良好润湿，牢固粘接。被粘物的表面性质是影响粘接强度和耐久性的重要因素，粘接的表面处理与电镀前和涂漆前的预处理基本相同，其目的都是为了最佳的表面状态，有助于形成足够的黏合力。

2）胶黏剂的准备　胶黏剂的准备包括温度平衡、组分调整、混合调配、自行配制等。

① 温度平衡　有些胶黏剂如502胶、快固丙烯酸酯结构胶、光敏胶等为了延长贮存期，一般都低温存放，或者是冬春季节库存温度比较低，都需要在涂胶前在操作现场停放12 h以上，以使温度平衡，以利于涂布良好湿润。

② 组分调整　虽然所选用的单组分胶黏剂一般是可以直接使用的，但有一些相容性差、填料多、放置时间长的胶黏剂会沉淀或分层，在使用之前必须要搅拌混合均匀。若是溶液型胶黏剂因溶剂挥发黏度变大，还得用适当的溶剂稀释。

③ 混合调配　对于多组分胶黏剂，必须在使用前按规定的比例调配混合均匀，根据胶黏剂的适用期、季节、环境温度和实际用量大小，决定每次配制量多少，应当随用随配，尤其是室温快速化胶黏剂，一次配制过多，放热量大，容易凝胶，影响涂胶，也会造成浪费。

各组分搅拌均匀非常重要。例如用得较多的双组分环氧胶若是固化剂分散不均匀，就严重损害粘接性能，不是固化不完全，就是局部发粘起泡。每个组分的未用部分不得互相混入，在处理时必须谨慎小心，以防变质失效。

④ 自行配制　自行配制胶黏剂必须考虑各组分的相容性、配伍性、黏合性、工艺性等。如果相容性还好，将导致混和不均，出现分离、沉淀、离析、絮凝等现象，以致不能使用。工艺性也很重要，随着季节的变化，胶黏剂的黏度、挥发速度、固化时间、流动性、适用期都有很大差异。因此，溶剂的用量和种类、固化剂用量、粘料品种等都要做相应的调整。

3）涂胶　所谓涂胶就是以适当的方法和工具将胶黏剂涂布在被粘物表面。涂胶操作正确与否，对粘接质量有很大影响。胶黏剂涂布的难易与黏度大小有很大的关系。对于无溶剂胶黏剂，如果本身黏度太大，或因温度低变得黏稠，而造成涂布困难，可将被粘物表面用电吹风预热至40～50℃，使涂布后的胶黏剂黏度降低，易于润湿被粘表面。如果是溶剂型胶黏剂，黏度过大，可用相应的溶剂进行稀释后再行涂布，有利于湿润。

4）叠合　叠合是将涂胶后或经过适当晾置的被粘表面合拢在一起的操作过程。对于液体无溶剂的胶黏剂，叠合后最好错动几次，以利排除空气、紧密接触、对准位置。对于溶剂型胶黏剂，叠合时一定要看准时机，过早过晚都不好，一些初始粘接力大或固化速度极快的胶黏剂，如氯丁胶黏剂、聚氨酯胶、502胶等叠合时要一次对准位置，不可来回错动。叠合后适当按压、锤压或辊压，以赶除空气，密实胶层。叠合后以挤出微小胶圈为好，表示不缺胶。如果发现有缝或缺胶应补胶填满。

5）清理与防粘连　在粘接过程中，难免会在非粘接表面弄上胶液，或者因涂胶量大而使叠合时挤出过多的胶，这些余胶固化后，一影响外观，二影响尺寸，整修困难，应当在胶液固化之前清理干净，减少事后的麻烦。常用脱脂棉或纱布蘸溶剂擦除余胶。在清理过程中，如果发现裂缝、缺胶、气泡、配合不好等现象，应及时排除，裂缝、缺胶可再补胶填满，气泡可用钢针斜刺穿孔预热排除，尽量于固化之前消除隐患。

粘连是材料之间出现的一种不希望有的粘接现象，在粘接过程中屡见不鲜。为了防止粘连，使被粘件易与加压工具、固化设施解脱，对于可能产生粘连的部位可使用防黏剂（脱模剂），常用的有油脂、薄膜、硅油、高分子溶液等。脱模剂应有一定的化学惰性和热稳定性，对加压工具和被粘材料不产生腐蚀作用，无毒性，不污染环境，不损害健康，配制容易，使用简便，防粘效果良好。

6）固化　固化又称硬化或变定，对于橡胶型胶黏剂也叫硫化，是胶黏剂通过溶剂挥发、溶体冷却、乳液凝聚的物理作用或交联、接枝、缩聚、加聚的化学作用，使其变为固体，并且有一定强度的过程。固化是获得良好黏接性能的关键过程，只有完全固化，强度才会最大。固化过程可以采用室温固化、加热固化、辐射固化、微波固化、高频固化等。

① 室温固化　室温固化又可称自然固化，是在常温范围内让其粘接件自行进行固化，时间虽长，但不需要其他附加条件，方便节能。

② 加热固化　加热固化分中温固化和高温固化。中温固化系指固化温度在120℃左右；高温固化的温度须在150℃以上。加热固化速度快、时间短、强度高、耐老化，但比较麻烦，需要一定的设备，如热压罐、电烘箱、硫化机、干燥炉、红外灯、电吹风等。

③ 辐射固化　辐射固化是20世纪70年代兴起的一种新技术，是指经过紫外光（1 W）、电子束（EB）、Y射线的辐照，使液相体系瞬间聚合、交联、固化的过程，具有极快速、高质量、低耗能、高效率、适合连续化生产等独特优点，顺应当今世界环保的要求，被誉为面向21世纪的绿色工业技术。

7）检验　粘接之后，应当对质量进行认真检验。目前检验方法主要有目测法、敲击法、溶剂法、试压法、测量法、超声波法、X射线法、声阻法、液晶法、激光法等，但尚无较为理想的非破坏性检验方法。

① 目测法　用肉眼或放大镜观察胶层周围有无翘曲、突起、剥离、脱胶、裂缝、孔洞、疏松、缺胶、错位、炭化、接缝不良等。若挤出的胶是均匀的，说明不可能缺胶；没有溢胶处有可能缺胶。

② 敲击法　用圆木棒或小锤敲击粘接部位，发出清脆的声音表明粘接良好；声音变得沉闷沙哑，表明里面很可能有大气孔或夹空、离层和脱粘等缺陷。

③ 溶剂法　胶层是否完全固化，可用溶剂法检查。手触胶层发粘表示未固化（厌氧胶例外），但有时不发粘也不一定完全固化，其检查的最简单方法是用丙酮浸脱脂棉，敷在胶层暴露部分的表面，浸泡1～2 min，看胶层是否软化或粘手，以此判断是否完全固化。如果胶层不软化、不粘手、不溶解、不膨胀，表明已完全固化，否则未固化或固化不完全。

④ 试压法　对于密封件如机体、水套、油管、缸盖等的粘接堵漏，可用水压法或油压法检测有无漏水、漏油现象，一般是输入一定压力的水或油后，保持3～5 min应没有渗漏和明显的压力下降。

⑤ 测量法　对于恢复尺寸的粘接，可用量具测量是否已达到所要求的尺寸。

8）整修　经初步检验合格的粘接件，为了装配容易和外观漂亮，需要进行适当的整修加工，刮掉多余的胶，将粘接表面磨削得光滑平整。也可进行锉、车、刨、磨等机械加工，在加工过程中要尽量避免胶层受到冲击力和剥离力。

9）拆胶方法　在粘接之后有时因质量不合格或位置错动应当重粘，或经过一段使用时间之后进行维修，都需要将被粘接件拆开，也就是解粘。了解如何拆胶，应该说是很有用的。拆胶可用的方法有温度法、溶解法、力矩法、冲击法，比较实用的为温度法和溶解法。如果将几种方法联合交替使用，拆胶效率更高。

12　夹层结构制备工艺

夹层结构一般是由三层材料制成的复合材料。夹层复合材料的上下面是高强度、高模量材料（称作面板和蒙皮），中间层是较厚的轻质材料（称作芯子），组成一个结构整体，使两个蒙皮保持一定距离，从而增大截面的惯性矩，这样既提高了结构的弯曲刚度，又充分利用了材料强度。复合材料

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

夹层结构实际上是复合材料与其他轻质材料的再复合。采用夹层结构的方式是为了提高材料的有效利用率和减轻结构重量。

夹层结构的研究和生产，迄今已有40多年的历史，1943年英国海尔教授第一次采用夹层结构设计飞机的机翼，其面板用的是桃花芯木，夹芯材料用轻木。为了改进木材的易潮湿、易腐蚀和易着火的特点，美国千斯沃特飞机公司在制造"短剑式"飞机机翼时，采用了铝质薄片作蒙皮。

随着复合材料的发展，研制成功了耐热性和电性能都很好的玻璃钢蜂窝夹层结构和玻璃钢泡沫夹层结构。

我国对夹层结构的研究始于20世纪60年代，建立了直径44 m的夹层结构球形雷达罩。由于复合材料夹层结构具有强度高、重量轻、刚度大、耐腐蚀、电绝缘及透微波等特点，目前已广泛应用于航空工业和宇航工业的飞机、导弹、飞船及航天部件等，航天材料及工艺研究所作为国内最早的铝蜂窝芯材的研制和生产单位，2002年，从国外引进了一整套铝蜂窝自动生产线，使其铝蜂窝芯材的生产能力提高，年生产能力可达100 t，可生产铝箔厚度从0.03～0.08 mm，边长从2～10 mm的多种型号规格的有孔蜂窝和无孔蜂窝。研制生产的铝蜂窝芯材及铝蜂窝夹层结构复合材料以其重量轻、强度高、刚性好等特点在卫星整流罩、高速列车、船舶、建筑、体育用品等领域得到了广泛应用。在民用方面，用复合材料制造的夹层结构屋面板、活动房已被广泛应用。透明复合材料夹层结构板，已广泛用于寒冷地区的工业厂房、大型公用建筑及温室的采光屋顶。在造船和交通领域，复合材料夹层结构广泛用于潜艇、扫雷艇、游艇中的许多构件。我国设计制造的复合材料过街人行桥、公路桥、汽车和火车保温冷藏车等均采用了复合材料夹层结构，满足了重量轻、强度高、刚度大、隔热、保温等多性能要求。在要求透波的雷达罩中，复合材料夹层结构已成为其他材料不能与之相比的专用材料。

复合材料夹层结构主要有泡沫塑料夹层结构、蜂窝夹层结构、梯形和矩形夹层结构、圆形夹层结构。

12.1　材料

(1) 夹芯材料

1) 蜂窝

① 原材料　蜂窝的强度与选用原材料和蜂窝几何形状有关，根据平面投影几何形状，蜂窝夹芯材料分为六边形、菱形、矩形、正弦曲线形和有加强带六边形等。目前主要原材料为玻璃布、铝、纸、胶黏剂等。本书主要介绍玻璃布蜂窝及铝蜂窝。

玻璃布一般选用未脱蜡的无碱平纹布，因有利于其经纬纱相对位置的稳定，并且可以避免在涂胶条时渗到玻璃布背面，减少蜂窝块层间的粘接，有利于孔格的规整及其蜂窝成孔拉伸。

胶条应有足够的强度、韧性和一定的耐热性，使蜂窝有足够的节点强度，以免在夹层固化成形时，由于内部增压而导致节点开裂。胶条还应有相当的剪切强度，以防在压力作用下固化时产生失稳现象，此外还要求有良好的耐工艺介质性能。

② 玻璃布蜂窝夹芯制造　生产玻璃布夹芯材料时主要采用胶接拉伸法。胶接拉伸法生产蜂窝夹芯材料的工艺流程如图6.2-63所示。

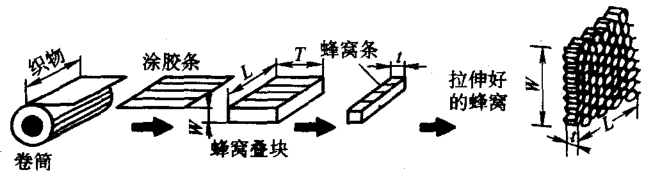


图6.2-63　蜂窝夹芯制造工艺流程

其工艺过程是先在制造蜂窝芯材的玻璃布上涂胶条，然后重叠粘接成蜂窝叠块，固化后按需要蜂窝高度切成蜂窝条，经过拉伸预成形，最后浸胶，固化定型成蜂窝芯材。

制造蜂窝夹芯叠块的胶条上胶法，可以采用手工涂胶，也可以使用机械化涂胶。手工涂胶的主要工艺过程为涂胶条装置准备、裁布、配胶、蜂窝叠块制造等。机械化涂胶的优点是生产效率高，质量稳定。机械涂胶又可以分为印胶式涂胶和双槽辊涂胶。

2) 泡沫塑料

①原材料　泡沫塑料的种类很多，其分类方法有两种：一种是按树脂基体分，一种是按硬度分。

按硬度，泡沫塑料分为硬质、半硬质和软质三种。其区别方法是将泡沫塑料压缩，当变形达到50%时，减压后视其残余变形情况，如残余变形大于10%时为硬质泡沫塑料；残余变形为2%～10%时为半硬质泡沫塑料；残余变形小于2%为软质泡沫塑料。

按树脂基体种类则分为：聚氯乙烯泡沫塑料，聚苯乙烯泡沫塑料，聚乙烯泡沫塑料，聚氨酯泡沫塑料，酚醛，环氧及不饱和聚酯等热固性泡沫塑料等。

用泡沫塑料芯材生产夹层结构的最大优点是防寒、绝热，隔音性能好，质量轻，与蒙皮粘接面大，能均匀传递载荷，抗冲击性能好等。

可用于生产夹层结构的泡沫塑料的基本性能如表6.2-30所示。

表6.2-30　泡沫塑料的基本性能

种类 / 性能	聚氨酯泡沫塑料（硬质闭孔现场发泡）				聚氯乙烯硬质泡沫塑料	聚苯乙烯泡沫塑料		酚醛泡沫塑料		环氧树脂泡沫塑料（硬质闭孔）			有机硅泡沫塑料（闭孔）
容重/g·cm^{-3}	0.024～0.05	0.14～0.19	0.2～0.3	0.3～0.4	0.03～0.1	0.08	0.2	0.03～0.08	0.10～0.16	0.08	0.16	0.32	0.3～0.5
拉伸强度/MPa	0.1～0.6	0.1～0.3	0.3～0.5	0.5～0.9	0.04～0.75	0.10～0.12	—	0.1～0.4	0.5～0.9	0.4	0.1	0.46	0.07～0.11
压缩强度/MPa	0.1～0.4	0.2～0.4	0.46～0.77	0.84～1.4	0.03～0.2	0.07～0.08	0.3	0.015～0.06	0.11～0.21	0.06	0.18	0.76	0.07

续表 6.2-30

种类 性能	聚氨酯泡沫塑料（硬质闭孔现场发泡）				聚氯乙烯硬质泡沫塑料	聚苯乙烯泡沫塑料		酚醛泡沫塑料		环氧树脂泡沫塑料（硬质闭孔）			有机硅泡沫塑料（闭孔）
冲击强度/J·cm^{-2}	<0.027	—	0.17	—	—	0.11	3	—	—	—	—	—	—
耐热温度/℃	120	150	150	150	95	75~85		—	-150	—	-175	260~340	
热导率/W·(m·K)$^{-1}$	0.016~0.024	0.044~0.05	0.052~0.058	0.06~0.08	0.023~0.03	0.037	0.05	0.029~0.031	0.034~0.04	0.039	0.04	0.047	—
线胀系数/10^{-5}K^{-1}	5.4~14	7.2	7.2	7.2	7~11	7.2	—	0.9	—	—	—	—	0.03
吸水率/%	-2	0.8	0.4	0.2	—	—	—	13~51	10~15	—	—	—	0.1
耐寒性/℃	-90	-90	-90	-90	-50	-70	—	—	—	—	—	—	—
耐油性（24 h）	耐	耐	耐	耐	耐	耐	—	—	—	—	—	—	—
耐酸性（20%HCl）	耐	耐	耐	耐	耐	耐	耐	耐	耐	耐	耐	耐	—
耐碱（45%NaOH）	耐	耐	耐	耐	耐	耐		—	—	—	—	—	—
介电常数（1 MHz）	1.05	1.2	1.3	1.4	—	-1.06	1.28	—	1.19~1.2	1.08~1.19	1.24~1.36	1.41~1.55	1.30~1.4

② 泡沫塑料夹芯制造　生产泡沫塑料的发泡方法较多，有机械发泡法、惰性气体混溶减压发泡法、低沸点液体蒸发发泡法、发泡剂分解放气发泡法和原料组分相互反应放气发泡法等。

a）机械发泡法　利用强烈机械搅拌，将气体混入到聚合物溶液、乳液或悬浮液中，形成泡沫体，然后经固化而获得泡沫塑料。脲醛泡沫塑料就是利用此法生产的。

b）惰性气体混溶减压发泡法　利用惰性气体（氮气、二氧化碳等）无色、无臭、难与其他化学元素化合的原理，在高压下压入聚合物中，经升温、减压，使气体膨胀发泡。

此法的优点是：发泡后没有残留发泡剂存在，不会对制成的泡沫塑料物化性能带来不良影响。其缺点是需要较复杂的高压设备，只能生产中小型尺寸，而且不能一次制成泡沫塑料产品，用此法生产聚氯乙烯泡沫塑料和聚乙烯泡沫塑料。

c）低沸点液体发泡法　将低沸点液体加入聚合物中，然后加热聚合物，当聚合物软化、液体达到沸点时，借助液体汽化产生的蒸汽压力，使聚合物发泡成泡沫体，用此法生产聚苯乙烯泡沫塑料。

d）化学发泡剂发泡法　借助发泡剂在热作用下分解产生的气体，使聚合物体积膨胀，形成泡沫塑料。常用的发泡剂有偶氮二甲酰胺、偶氮二异丁腈、碳酸氢钠等。此法的优点是不需专用设备，质量容易控制，应用范围广，大部分热塑性泡沫塑料都能用此法生产。

e）原料化学反应发泡法　此法利用能发泡的原料组分相互反应放出二氧化碳或氮气等使聚合物膨胀发泡成泡沫体，为了控制发泡速度和密度，可适量加入催化剂和乳化剂。聚氨酯泡沫塑料常用此法生产。

3）轻木及其他轻质材料　使用夹芯结构的一个最主要的原因，就是为了减重，从这个观点出发去考虑，可以认为，凡是密度比较轻的材料，如轻木等都可以作为夹芯材料。

目前，轻木已被广泛用于夹芯结构，如日本新干线的隔音设备——高栏就采用了轻木夹芯结构，减重效果明显。

这种夹芯材料的主要特点为：原料广泛、加工简单、使用方便，使用时只要按照所需要的形状加工即可。

（2）面层材料

夹芯结构面层材料（即蒙皮）的种类很多，有采用钛合金作蒙皮，有采用玻璃钢薄板、木质胶合板和无机复合材料作蒙皮。

12.2　夹层结构制造工艺

（1）蜂窝夹层结构制造技术

玻璃布夹层结构制造技术分干法成形和湿法成形两种。

1）干法成形　此法是先将蜂窝夹芯和面板做好，然后再将他们黏接成夹层结构。为了保证芯材和面板牢固黏接，常在面板上铺一层薄毡（浸过胶），铺上蜂窝，加热加压，使之固化成一体。这种方法制造的夹层结构，蜂芯和面板的粘接强度可提高到 3 MPa 以上。

干法成形的优点主要是产品表面光滑、平整，生产过程中每道工序都能及时检查，产品质量容易保证。缺点是生产周期长。

2）湿法成形　此法是面板和蜂窝夹芯均处于未固化状态，在模具上一次胶接成形。生产时，先在模具上制好上、下面板，然后将蜂窝条浸胶拉开，放到上下面板之间，加压（0.01~0.08 MPa）、固化，脱模后修整成产品。

湿法成形的优点是：蜂窝和面板间粘接强度高，生产周期短，最适合于球面、壳体等异形结构产品生产。其缺点是产品表面质量差，生产过程较难控制。

（2）泡沫塑料夹层结构制造工艺

泡沫塑料夹层结构的制造方法主要有三种：预制粘接法、现场浇注成形法和连续机械化成形法。

1）预制芯材粘接成形　将蒙皮和泡沫塑料芯材分别制造，然后再将它们粘接成整体。

合理选择黏结剂是此法的技术关键。选择黏结剂的标准为：对芯材和蒙皮无腐蚀作用、有好的粘接强度等。为了保证粘接质量，粘接时施加小于 0.1 MPa 的成形压力。加热能促进固化，提高生产效率。

预制成形法的优点是：能适用各种泡沫塑料，工艺简单，不需要复杂机械设备。其缺点是生产效率低，质量不易保证。

2）整体浇注成形　先预制好夹层结构的外壳，然后将混合均匀的泡沫料浆浇入壳体内，经过发泡成形和固化处理，使泡沫涨满腔体，浆体应比计算量多 0.1%~0.5%。浇

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

注浆体时，要防止喷溅和在腔内形成大孔，影响质量。

用此法主要生产聚氨酯泡沫夹层结构。下面着重介绍硬质聚氨酯泡沫塑料制造技术。

硬质聚氨酯泡沫塑料成形方法主要有浇注法和喷射成形法两种。

a）浇注法　浇注法有两种方法。一是将原料混合均匀后浇注到外壳构成的空腔，发泡，发泡后的泡沫体和玻璃钢制品的外壳形成整体。用此法生产的产品有夹层结构风机叶片、冰箱绝缘体、保温玻璃钢水箱等。另一种是将发泡体浇入到模具中，成形后将泡沫塑料从模具中取出，这种泡沫塑料外表面有一层光滑、坚硬的未发泡表层。

浇注法操作主要有手工浇注和机械浇注两种。但一般采用机械浇注发泡法。

b）喷射成形法　喷射成形硬质聚氨酯泡沫塑料的生产流程如图 6.2-64 所示。

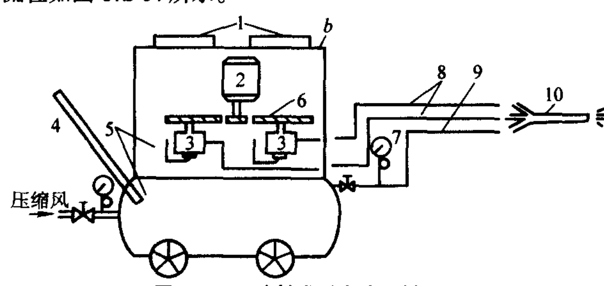


图 6.2-64　喷射成形泡沫塑料流程

1—两组分料缸；2—交流电动机；3—齿轮泵；4—温度计；5—空气贮缸；6—变速齿轮；7—压力表；8—二组分料管；9—压缩空气；10—喷枪

3）连续成形　适用于生产泡沫塑料夹层结构板材。根据生产工艺过程，可分为一步法和两步法两种。

一步法为蒙皮及夹芯材料同时成形。生产的夹层结构板，其层间剪切强度很高。两步法是先将蒙皮制成玻璃钢薄板卷材，然后在两层蒙皮之间注入泡沫浆料，经过发泡、固化，与蒙皮粘接成整体夹层结构，然后定长切断。

两步法连续生产泡沫塑料板的工艺流程如图 6.2-65 所示。

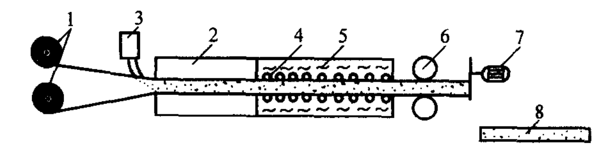


图 6.2-65　两步法泡沫夹层结构工艺流程

1—预制玻璃钢蒙皮卷材；2—泡沫膨胀限位装置；3—泡沫料注入器；4—转动辊熟化箱；5—加热器；6—牵行辊；7—切断器；8—成品

4）安全防护　生产聚氨酯泡沫塑料的原材料有毒性，对人体健康有害。因此，在生产过程中必须加强劳动防护。

二异氰酸酯是剧毒物质，在室温下能自由挥发，刺激人的眼、鼻、口腔、气管等黏膜，大量吸入后会急性中毒，表现为剧咳、胸闷、呼吸窒息等，严重者可发生肺水肿，甚至死亡。慢性中毒也会发生气管炎、咽喉充血、神经衰弱等，过敏者接触时会发生哮喘症等。

对二异氰酸酯类毒害的防护措施为：采用强通风、排风，保证操作现场空气中毒物含量不超过 0.14 mg/m^3；操作人员要戴防毒面具，避免吸入有害气体；戴好手套，防止直接接触皮肤；及时清除污染，如皮肤接触后，应先用肥皂清洗，再用 1%～10%氨水淋洗，最后用清水彻底清洗，如溅入眼睛，应立即用水冲洗 3～5 min，送医院治疗。

二月桂酸二丁基锡能通过皮肤、呼吸道侵入人体，引起急性中毒，主要表现为胆道、肝脏损害及贫血。吸入中毒肺水肿、皮肤污染会引起急性灼伤和皮炎。防护措施为：加强个人防护；皮肤接触后，立即用 0.1%高锰酸钾溶液清洗；加强通风。

12.3　应用及发展

夹层结构目前已被广泛应用在汽车，航空，航天，通信，轨道车辆，造船，医用器械，体育器材，土木工程中。

夹层复合材料结构，可根据使用要求选择不同的组合；在市场上，芯材已有不同的品种和规格可供选择。面板可选择铝、不锈钢、玻璃钢、石材、装饰板、喷塑金属板等，以满足不同的使用要求。

编写：薛忠民（北京玻璃钢研究院）
刘在阳（哈尔滨玻璃钢研究院）
高红梅（北京玻璃钢研究院）
张荣棋（北京玻璃钢研究院）
李卫中（北京玻璃钢研究院）
杜志花（北京玻璃钢研究院）
杨德旭（北京玻璃钢研究院）

第3章　复合材料性能及检测

复合材料是各向异性材料，设计分析方法与金属材料不同。由于复合材料的各向异性性能，使其与金属材料性能测试方法不同。表征材料性能的各种数据是对材料研究、开发、设计、应用方面的重要信息和依据。对于传统材料，设计人员在选定材料的同时就可以根据材质（或牌号）从手册或厂家提供的材料说明书中获得性能数据。复合材料与其说是材料不如说是结构更确切，它的性能与基体材料、增强材料的种类、材料状态、制造工艺方法、界面状况、存放时间和环境等多种因素有关。在进行复合材料设计工作之前，了解复合材料性能数据和复合材料性能数据与各因素之间的关系是非常必要的。但是，由于复合材料的性能数据是在某一工艺条件下测得的，仍不能说掌握了设计所必要的性能数据，只能认为对原材料性能选择奠定了基础。目前细观力学方法预测的结果尚有局限性，只能定性估算。复合材料构件设计所需的性能数据必须由基本性能试验获得，这一点对设计工作是至关重要的。

针对复合材料测试技术，许多学者作了大量的研究工作，积累了许多试验数据，建立了一系列标准，为正确评价材料性能，揭示材料性能与试验条件及各相关影响因素之间的关系奠定了基础。

复合材料性能测试是组分材料选择、评价增强材料、基体材料、界面性能及其相互匹配性、评价工艺条件和制造技术、产品设计的重要依据。

1　力学性能、物理性能及检测

复合材料的力学性能、物理性能检测方法和性能数据是实际工程中使用最广泛的参数。根据所用增强材料和成形工艺方法的不同，分为定向纤维增强复合材料测试方法和织物增强复合材料测试方法，测得的材料性能数据是评价材料体系、工艺技术水平、结构设计的基础，层合板性能可通过这些基础数据经过理论分析确定。

1.1　力学性能、物理性能及检测

（1）单向复合材料性能测试

单向纤维复合材料平板试样的制备，按照国家标准GB 4550—84《试验用单向纤维增强塑料平板的制备》中规定采用缠绕法和真空袋-热压罐法制备试验用单向纤维增强塑料平板。单向复合材料的弹性性能由0°、90°、45°方向的拉伸、压缩性能表征，纤维与树脂之间界面性能由弯曲及层间剪切试验表征，为评价材料性能，根据国家标准GB 3354—82、GB 3355—82、GB 3356—82、GB 3357—82、GB 3856—82，需将纤维复合材料平板加工成各项试验方法要求的试样尺寸和数量。

1）试样加工　单向纤维复合材料平板制备之前，清除表面灰尘、杂质等异物，根据国标要求的试样数量，考虑到切割刀口宽度，用特种笔在平板上标出切割方向及0°、90°、45°拉伸、压缩、弯曲试样加工区域，金刚砂轮片在专用铣床上切割试样，试样形状见图6.3-1，试样尺寸见表6.3-1。弯曲试样、层间剪切试样尺寸满足跨厚比要求。

2）加强片粘接　加强片用厚度为2～3 mm正交铺层的玻璃纤维复合材料板或厚度为1～3 mm的铝板制作。用铝板作加强片时，加强片表面应平整，用砂布打磨去除表面氧化层，并将加强片放在酸处理液中加热65℃，放置15 min，再用自来水冲洗干净，然后在105℃下烘2 h，除去水分。处理后的加强片表面切勿用手触摸。处理液质量配比为硫酸:蒸馏水:重铬酸钾 = 10:30:1。

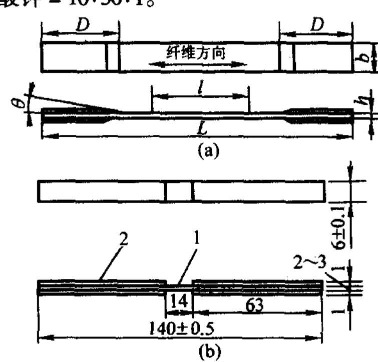


图6.3-1　单向板试样形状

（a）拉伸试样：L—试样总长，mm；h—试样厚度，mm；D—加强片长度，mm；b—试样宽度，mm；l—工作段长度，mm；θ—加强片倒角

（b）压缩试样图：1—试样；2—加强片

表6.3-1　拉伸试样尺寸

试样形式	尺寸/mm					
	L	b	h	l	D	θ
0°	230	12.5±0.5	1～3	100	50	≥15°
90°	170	25±0.5	2～4	50	50	≥15°
45°	250	25±0.5	2～4	100	50	≥15°

粘接加强片之前，用100目砂纸打磨试件表面，擦去表面灰尘，用乙酸乙酯清除脱模剂及表面油垢，再用丙酮清洗一遍试件并晾干。由于单向复合材料在纤维方向的拉伸强度很高，拉伸试验时加强片容易滑脱，建议使用粘接性能好的粘接剂，其配方（质量）为环氧618:200# 聚酰胺:二缩水甘油醚:咪唑 = 100:80:15:2，试样和加强片涂好粘接剂施加接触压力固化。固化制度为室温升到60℃，保温2 h再升到120℃，保温8 h后降温。垂直纤维方向的拉伸试件和45°偏轴拉伸试件的强度较低，可采用常温粘接剂。

加强片固化之后，在试件测试部位表面用砂纸打磨裸露出纤维层，用丙酮、乙酸乙酯处理去除表面油污，画好测量方向线，采用502粘接剂粘贴应变片，应变片粘贴方向与被测材料性能方向一致，粘接剂固化后即完成试样制作工作。

3）拉伸性能测试　单向复合材料拉伸性能测试，采用纤维方向（0°方向）、垂直纤维方向（90°方向）和45°方向试样，分别用于测定相应方向的拉伸弹性模量 E_{L}、E_{T}、泊松比 V_{LT}、V_{TL} 和拉伸强度 F_{L}、F_{T} 及剪切强度 F_{L} 和模量 G_{LT}。

① 纤维方向拉伸性能测试　0°方向拉伸性能取决于纤维种类、纤维体积含量、纤维平直状态及与树脂基体的浸润性能。试样制备后在有效长度的中间区域沿纤维方向和垂直于纤维方向相互垂直地粘贴两片应变片。用游标卡尺在试样的工作段测量三点的宽度和厚度，取算数平均值，测量精度应符合GB 1446规定并依次给试样编号。应变片引线与测量导线焊接时注意要相互隔离，避免连线。碳纤维复合材料是导电材料，不仅引线要相互隔开、绝缘，而且碳复合材料与引线之间也要隔开、绝缘。装夹试样，使试样的轴线与上、下夹头中心线一致，将测量导线接入应变仪。实际测量时，

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

为了消除温度变化的影响，在与被测试样材料相同的试片上粘贴同批应变片并接入应变仪，构成半臂桥路。测定拉伸弹性模量、泊松比、破坏伸长率及应力－应变曲线时，采用分级加载，级差为破坏载荷的5%～10%（测定拉伸弹性模量和泊松比时，至少五级）。记录各级载荷及应变、破坏载荷、破坏应变。拉伸强度按式（6.3-1）计算

$$F_{Lt}=\frac{P_b}{bh} \tag{6.3-1}$$

式中，F_{Lt}为0°方向拉伸强度，MPa；b为试样宽度，mm；P_b为试样破坏时的最大载荷值，N；h为试样厚度，mm。

拉伸弹性模量按式（6.3-2）计算

$$E_{Lt}=\frac{\Delta P}{bh\Delta\varepsilon} \tag{6.3-2}$$

式中，E_{Lt}为拉伸弹性模量，MPa；ΔP为载荷－应变曲线上初始直线段的载荷增量，N；$\Delta\varepsilon$为与ΔP对应的应变增量。

泊松比按式（6.3-3）计算

$$V_{LT}=\frac{\varepsilon_T}{\varepsilon_L} \tag{6.3-3}$$

式中，V_{LT}为泊松比；ε_L、ε_T分别为与ΔP对应的0°方向和90°方向应变。

② 90°方向拉伸性能测试　90°方向拉伸性能主要取决于纤维的浸润性和纤维、树脂之间的界面性能。由于90°方向拉伸强度较低，在试样厚度测量、引线焊接、装夹过程要格外注意。90°方向拉伸强度按式（6.3-4）计算

$$F_{Tt}=\frac{P_b}{bh} \tag{6.3-4}$$

式中，F_{Tt}为90°方向拉伸强度，MPa；P_b为试样破坏时的最大载荷值，N。

90°方向拉伸模量按式（6.3-5）计算

$$E_{Tt}=\frac{\Delta P}{bh\Delta\varepsilon} \tag{6.3-5}$$

式中，E_{Tt}为90°方向拉伸模量，MPa。

③ 45°偏轴拉伸性能测试　45°偏轴拉伸性能主要取决于纤维与树脂之间的界面状态、浸润性及树脂基体的性能。在较高应力状态下，大部分复合材料表现出非线性。45°偏轴拉伸性能测试是评价纤维、树脂之间界面性能常用的方法。纤维方向对测试结果有很大影响，取样时应使试样轴线与纤维成45°夹角，纵横向剪切强度按式（6.3-6）计算

$$F_{Lt}=\frac{P_b}{2bh} \tag{6.3-6}$$

式中，F_{Lt}为纵横向剪切强度，MPa。

纵横向剪切模量按式（6.3-7）计算

$$G_{Lt}=\frac{\Delta P}{2bh(\Delta\varepsilon_X-\Delta\varepsilon_Y)} \tag{6.3-7}$$

式中，G_{Lt}为纵横向剪切模量，MPa；ΔP为载荷应变曲线直线段上选取的载荷增量，N；$\Delta\varepsilon_X$为与ΔP相对应的试样轴向应变增量；$\Delta\varepsilon_Y$为与ΔP相对应的试样轴线垂直方向应变增量。

4）压缩性能测试　复合材料不同于金属材料，其拉伸性能与压缩性能之间存在很大差别，一般而论，其抗压性能远低于抗拉性能。压缩性能测试的目的是测定单向复合材料0°方向和90°方向的压缩强度、压缩弹性模量、泊松比。

① 纤维方向压缩性能测试　单向复合材料的压缩性能测试难度较大，对单向板试样厚度、工作区长度、加强片宽度等均有一定要求，为使试样的破坏形式是压缩破坏，而不发生屈曲性破坏，除对试样工作区长度要求较高外，还要采用专用的试验夹具（如图6.3-2所示）来保证，为防止试验过程中试样与金属夹具之间滑动，加强片应有足够的长度以抵抗试验载荷。装夹试样时首先将试样放置在楔块中，放置

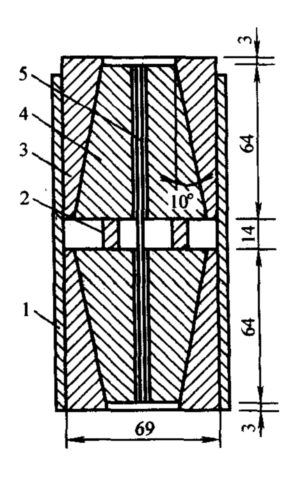


图6.3-2　压缩性能测试夹具

1—套筒；2—预载垫；3—外夹头；4—楔块；5—试样

外夹头，装上套筒，在套筒的窗口放上预载垫，避免楔块脱落，也利于应变测量线引出。试样装夹之后放置在试验机上，对准中心，预加载使夹具可靠地夹紧试样，并使套筒能自由移动，卸去载荷，取出预载垫。测量压缩模量、泊松比时，采用分级加载，至少5级，级差为5%～10%破坏载荷。试验时均匀加载直至试样破坏，记录各级载荷的应力、应变值及破坏载荷值。压缩强度按式（6.3-8）计算

$$F_{LC}=\frac{P_b}{bh} \tag{6.3-8}$$

式中，F_{LC}为0°方向压缩强度，MPa。

压缩弹性模量按式（6.3-9）计算

$$E_{LC}=\frac{\Delta P}{bh\Delta\varepsilon} \tag{6.3-9}$$

式中，E_{LC}为0°方向压缩弹性模量，MPa；ΔP为载荷增量，N；$\Delta\varepsilon$为与ΔP对应的应变增量，应力－应变曲线无初始直线段时，则取初始切线模量或割线模量作为弹性模量。

压缩试验的泊松比按成（6.3-10）计算

$$U_{LC}=\frac{\varepsilon_T}{\varepsilon_L} \tag{6.3-10}$$

式中，V_{LC}为压缩试验的泊松比。

② 90°方向压缩性能测试　垂直纤维方向压缩性能试样在焊接、装夹过程中要格外小心，90°方向试样强度很低，防止安装过程碰折试样。试验过程中均匀加载，90°方向压缩强度按式（6.3-11）计算

$$F_{TC}=\frac{P_b}{bh} \tag{6.3-11}$$

式中，F_{TC}为垂直于纤维方向压缩强度，MPa。

90°方向压缩弹性模量按式（6.3-12）计算

$$E_{TC}=\frac{\Delta P}{bh\Delta\varepsilon} \tag{6.3-12}$$

式中，E_{TC}为垂直纤维方向压缩弹性模量，MPa。

应力－应变曲线无初始直线段时，则取初始切线模量或割线模量作为弹性模量。

5）弯曲性能测试　弯曲性能测试分简支梁三点弯曲和简支梁四点弯曲方法，测定单向纤维增强塑料平板的弯曲强度、弯曲弹性模量及载荷－挠度曲线，进行材料选择和质量控制，我国国家标准GB 3356—82采用简支梁三点弯曲方法。大多数复合材料由于拉伸弹性模量和压缩弹性模量不相等，进行弯曲试验时中性轴位置与几何中心位置不重合，表现出双模量层合梁性质，进行弯曲性能深入研究时需要加以考虑。

① 简支梁三点弯曲法　简支梁三点弯曲试样采用条形试样，试样形状及尺寸见图6.3-3。试验中，为使试样在弯

曲载荷作用下外层纤维发生拉伸或压缩破坏，推荐的跨厚比 l/h 值为16、32及40。玻璃纤维增强塑料 $l/h=16\pm1$，碳纤维增强塑料的弯曲模量高，跨厚比 $l/h=32\pm1$，芳纶纤维复合材料由于其层间剪切强度低，弯曲模量高于玻璃纤维复合材料，为使试样的破坏形式发生弯曲破坏，而不是层间剪切破坏，取 $l/h=32\pm1$ 或 $l/h=40\pm1$。加载压头和支座圆角半径均应符合国家标准规定。试验过程中测定弯曲弹性模量或载荷－挠度曲线时，采用分级加载，级差为破坏载荷的5%～10%，记录各级载荷与相应的挠度值。测定弯曲强度时，连续加载至试样破坏。层间剪切破坏或不在跨距中间1/3内破坏的试样应予作废，有效试样不少于5个，弯曲强度按式6.3-13计算

$$\sigma_f=\frac{3P_b l}{2bh^2} \tag{6.3-13}$$

式中，σ_f 为弯曲强度，MPa；l 为弯曲跨距，mm。

弯曲弹性模量按式（6.3-14）计算

$$E_f=\frac{\Delta P l^3}{4bh^3\Delta f} \tag{6.3-14}$$

式中，E_f 为弯曲弹性模量，MPa；ΔP 为对应于载荷－挠度曲线上直线段的载荷增量，N；Δf 为对应于 ΔP 的跨距中点处的挠度，mm。

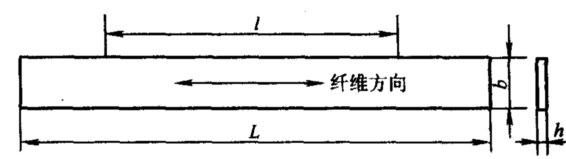


图6.3-3　简支梁三点弯曲试样形状及尺寸

L—试样总长；l—试样跨距；h—试样厚度；b—试样宽度

② 简支梁四点弯曲法　简支梁四点弯曲试验方法见图6.3-4。与简支梁三点弯曲试验方法相比，简支梁四点弯曲试验方法工作段受纯弯曲载荷，最大弯距发生在跨中一个区域，而不是一个点，保证试样破坏在最大应力区域发生。

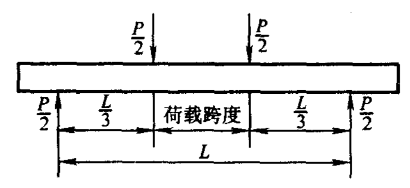


图6.3-4　简支梁四点弯曲试验

同时，由于加载点由三点弯曲试验的一个点变成两个点，降低了局部挤压应力，避免发生挤压破坏，对于弯曲强度较高的试样尤为重要。但简支梁四点弯曲试验方法要求试样尺寸大，试验夹具较三点弯曲法复杂，简支梁四点弯曲试验方法弯曲强度按式（6.3-15）计算

$$\sigma_f=\frac{3P_b\cdot L}{4b\cdot h^2} \tag{6.3-15}$$

式中，σ_f 为弯曲强度，MPa；L 为四点弯曲跨距，mm；P_b 为加载点破坏载荷，N；b、h 为分别为试样宽度和厚度，mm。

弯曲弹性模量按式（6.3-16）计算

$$E_f=\frac{0.17\Delta PL^3}{\Delta fbh^3} \tag{6.3-16}$$

式中，E_f 为弯曲弹性模量，MPa；ΔP_b 为载荷增量，N；Δf 为与 ΔP 对应的挠度增量；L 为四点弯曲跨距。

6）层间剪切性能测试　层间剪切强度测试是评价纤维与树脂界面性能的方法，是材料选择和产品质量控制的手段。我国国家标准《单向纤维增强塑料层间剪切强度试验方法》GB 3357—82规定采用短梁法测定单向纤维塑料平板的层间剪切强度。

层间剪切强度试样采用条形形状，试样形状及尺寸见图6.3-5，试样厚度 $h=2\sim5$ mm，规定跨距 $l=5h$，由于跨距较小，试验时注意跨厚比的选取，加载压头半径、支座圆角半径均应符合国家标准规定，以避免试样发生挤压破坏，有效试样不少于10个，层间剪切强度按式（6.3-17）计算

$$\tau_s=\frac{3P_b}{4bh} \tag{6.3-17}$$

式中，τ_s 为层间剪切强度，MPa；P_b 为试样剪切破坏时的最大载荷，N。

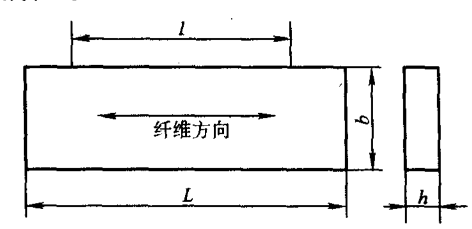


图6.3-5　层间剪切强度试样形状及尺寸

L—试样长度；l—跨距；h—试样厚度；b—试样宽度

7）NOL环性能测试　用环形试件测试复合材料性能与纤维缠绕技术密切相关。环形试件是由美国海军军械实验室（Naval Ordnance Laboratory）首先使用，称之为NOL环。纤维缠绕成形的高压容器及固体发动机壳体这类构件在设计上通常采用网络理论分析。网络理论忽略基体刚度，载荷全部由纤维承担，NOL环试验方法就是在这样的基础上发展起来的。

NOL环形试样通常在专门的小型缠绕机上缠绕成形，NOL环制造有两种方法：一是在专用组合模具单环绕制，二是先缠绕环向圆筒，然后切制成环。环的外表面可以加工，也可以不加工。经过加工的环，其强度高，离散系数小。不加工的环，表面凹凸不平，表面树脂含量高，尺寸偏差大。筒切环比单个绕制环的强度低。这是因为从圆筒上切取环时，一些连续纤维被切断，降低了环的承载能力。实际试验中通常采用单个绕制的环。环的性能与缠绕张力、固化制度、纤维水分含量、纤维表面状态、树脂体系等均有一定关系，制造时应引起注意。

① NOL环拉伸性能测试　NOL环拉伸性能试验比单向板形试验简便，是在专用的试验夹具上进行的，夹具形式见图6.3-6。试验时将两个半分离盘对装起来，把NOL环放在圆槽内，相对拉伸。用这种试验方法可以测定环形试件沿纤维方向的拉伸强度、拉伸模量，推算出纤维的拉伸强度。NOL环拉伸强度按式（6.3-18）计算

$$F_{Lt}=\frac{P_b}{2bh} \tag{6.3-18}$$

式中，F_{Lt} 为NOL环的拉伸强度，MPa；P_b 为NOL环的拉伸破坏载荷，N；b 为试件宽度，mm；h 为试件厚度，mm。

纤维强度按式（6.3-19）计算

$$F_f=\frac{P_b}{2bhV_f} \tag{6.3-19}$$

式中，F_f 为NOL环中纤维平均拉伸强度，MPa；V_f 为纤维体积含量，%。

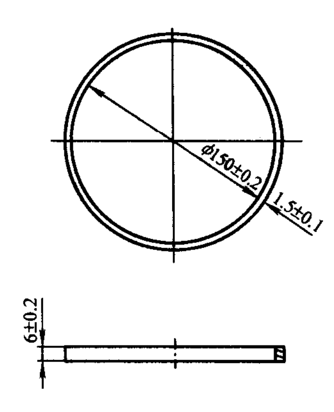
测定拉伸模量时，在靠分离盘分离位置的环上沿纤维方向贴应变片，拉伸模量按式（6.3-20）计算

$$E_{Lt}=\frac{\Delta P}{2bh\Delta\varepsilon} \tag{6.3-20}$$

式中，各符号意义与式（6.3-2）相同。

NOL环形试样虽然制造简单，但是只能用它测纤维方向性能，试验方法中无法排除附加弯矩的影响。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET



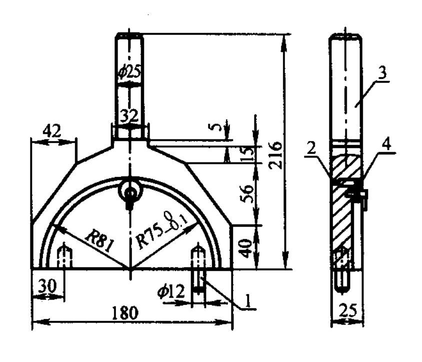


图 6.3-6　NOL 环拉伸试验夹具

1—定位销；2—取环孔；3—盘体；4—挡环凸轮

② NOL 环层间剪切强度测试　从环形试件上切取的小型弧形试件做三点弯曲试验，可以测定环形试件的层间剪切强度、剪切试样的形状、尺寸和试验夹具分别见图 6.3-7 和图 6.3-8。试验时跨距是以试样发生剪切破坏为依据而确定的，试验夹具需特殊制造，支座应允许试件自由伸长，支撑位置不变，消除对测试结果的不利影响。加载头的半径为 3 mm，层间剪切强度的计算方法与式（6.3-17）相同。

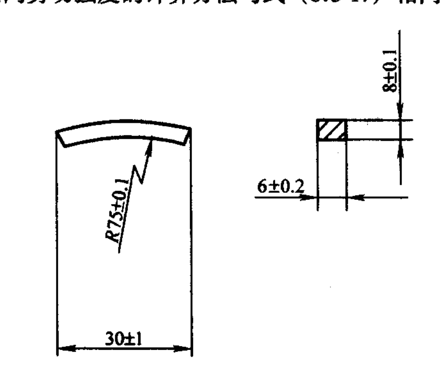


图 6.3-7　剪切试件形状及尺寸

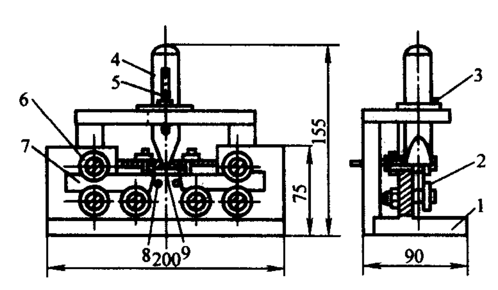


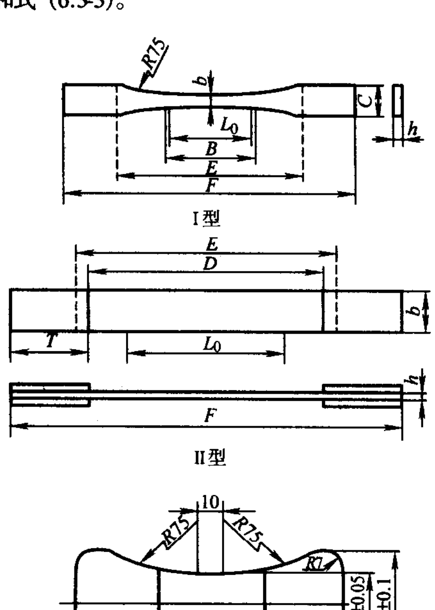
图 6.3-8　剪切试验夹具

1—底座；2—固定轴承螺帽；3—键；4—加载杆；
5—保证加载方向的滑槽；6—支座滑动轴承；
7—滑动支座；8—支座跨距定位销；9—试样

（2）玻璃纤维织物增强复合材料及短切玻璃纤维增强复合材料性能试验方法

玻璃纤维织物增强复合材料板和短切玻璃增强复合材料板的试样制备方法与定向纤维增强复合材料板的试样制备方法和材料性能存在一定差异。定向纤维增强复合材料板呈很强的正交各向异性性能，沿纤维方向具有足够的强度，而垂直于纤维方向强度较弱，要求试样的形状能够保持纤维的连续性。在试样制备方法上定向纤维增强复合材料主要采用缠绕法或真空袋－热压罐法，加工较厚的试样比较困难，试样破坏载荷高，夹持困难。织物增强复合材料板和短切玻璃纤维增强复合材料板试样常采用手糊工艺、RTM 工艺或模压工艺制备，加工一定厚度的试样并不困难。由于试样在两个方向均匀分布一定的纤维，两方向性能差异减弱，致使其试样形状、尺寸和试验方法与定向纤维增强复合材料板有所不同。

1）玻璃纤维织物增强复合材料板和短切玻璃纤维增强复合材料板的拉伸性能试验方法　国家标准 GB 1447—82 规定测定玻璃纤维织物增强复合材料板和短切玻璃纤维增强复合材料板的拉伸性能采用三种形式的试样，如图 6.3-9 所示，试样尺寸分别见表 6.3-2 和表 6.3-3。Ⅰ型试样适用于玻璃纤维织物增强热塑性和热固性复合材料板，Ⅱ型试样适用于玻璃纤维织物增强热固性复合材料，Ⅲ型试样只适用于测定模压短切玻璃纤维增强复合材料板的拉伸强度，其他拉伸性能的测定采用Ⅰ型或Ⅱ型试样，加工Ⅰ型试样时，应保证工作段与夹持区域圆滑过渡，避免试验时试样破坏发生在这部分区域。对于Ⅲ型试样，采用专用的试验夹具，无论采用哪种型号试样，同批有效试样不得少于 5 个，拉伸强度、拉伸模量和泊松比的计算同式（6.3-1）、式（6.3-2）和式（6.3-3）。



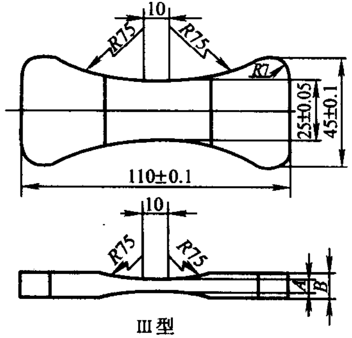


图 6.3-9　试样形状及尺寸

表 6.3-2　Ⅰ、Ⅱ型试样尺寸　mm

尺寸符号	Ⅰ型	Ⅱ型
总长（最小）F	180	250
端头宽度 C	20±0.5	
厚度 h	2～10	2～10
中间平行段长度 B	55±0.5	
中间平行段宽度 b	10±0.2	25±0.5
标距（或工作段长度 L_0）	50±0.5	100±0.5
夹具间距离 E	115±5	170±5
加强片间距离 D	15	0±5
加强片最小长度 T		50

表 6.3-3　Ⅱ型试样尺寸　mm

试样厚度	A	B
6	6±0.05	10
3	3±0.05	6

2）玻璃纤维织物增强复合材料板和短切玻璃纤维增强复合材料板的压缩性能试验方法　国家标准 GB 1448—83 规定测定玻璃纤维织物增强复合材料板和短切玻璃纤维增强复合材料板的压缩性能采用两种形式的试样，如图 6.3-10 所示，有关尺寸见表 6.3-4。Ⅰ型试样采用机械加工法制备，Ⅱ型试样采用模塑方法制备。与定向纤维增强复合材料板压缩试样相比，由于织物和短切玻璃纤维增强复合材料的压缩试样厚度较厚，试验过程中不易发生失稳现象，不必采用专用的试验夹具，试验较为方便。在试样加工过程中，特别注意试样上下表面的平行度，避免试验过程中试样发生劈裂。测量压缩强度时，长细比 λ 取 10，若试验过程中有失稳现象，长细比 λ 取 6。测定压缩弹性模量时，长细比 λ 取 15。压缩强度、压缩弹性模量的计算方法与式（6.3-8）、式（6.3-9）类似。

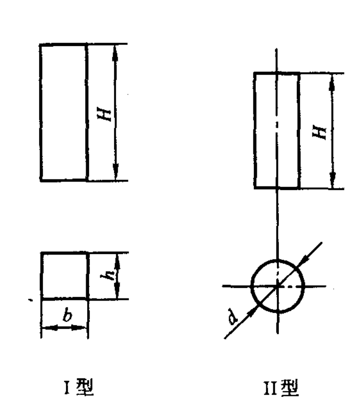


图 6.3-10　织物及短切玻璃纤维增强复合材料板压缩试样形状尺寸

表 6.3-4　织物及短切玻璃纤维增强复合材料压缩性能试样尺寸　mm

尺寸符号	Ⅰ型		尺寸符号	Ⅱ型	
	一般试样	仲裁试样		一般试样	仲裁试样
宽度 b	10～14	10±0.2	直径 d	4～16	10±0.2
厚度 h	4～14	10±0.2			
高度 H	λ①/3.46 h	30±0.5	高度 H	λ①/4 d	25±0.5

① λ 为长细比，定义为等截面柱状体的高度与其最小惯性半径之比。

3）玻璃纤维织物复合材料的弯曲性能试验方法　玻璃纤维织物增强复合材料板材和短切玻璃纤维增强复合板材的弯曲性能试验采用条形试样，其形状见图 6.3-11，尺寸见表 6.3-5，仲裁试样尺寸见表 6.3-6。试样单面若经过加工，加工面朝上，使其承受受压状态。试验跨距对弯曲性能影响很大，国家标准规定跨距 $L=(16\pm1)h$，当进行材料筛选或方案对比时，对于较厚或较薄的试样其跨厚比可适当变化（如 $1/h$ 可取 10、32 或 40），但在报告材料弯曲性能数据时，最好采用仲裁试样尺寸。

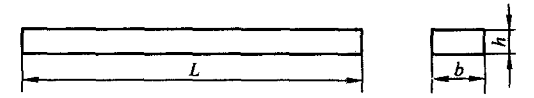


图 6.3-11　织物及短切玻璃纤维增强复合材料弯曲试样形状

表 6.3-5　织物及短切玻璃纤维增强复合材料弯曲试样尺寸　mm

名义厚度 h	宽度 b	长度 L
$1<h\leqslant10$	15±0.5	20h
$10<h\leqslant20$	30±0.5	
$20<h\leqslant35$	50±0.5	
$35<h\leqslant50$	80±0.5	

表 6.3-6　仲裁试样尺寸　mm

材料	厚度 h	宽度 b	长度 L
玻璃纤维织物增强复合材料	4±0.2	15±0.5	≥80
短切玻璃纤维增强复合材料	6±0.2	15±0.5	≥120

4）玻璃纤维织物增强复合材料层间剪切强度试验方法　玻璃纤维织物增强复合材料的层间剪切强度有两种测试方法。对于较薄的试样，可参照单向纤维增强复合材料层间剪切强度短梁三点弯曲试验法，跨距的选择应保证试样的破坏形式为层间剪切破坏。另一种办法是按照国标 GB 1450.1—83 规定，采用特殊形状的试样和工装进行试验，试样形状和工装分别见图 6.3-12 和图 6.3-13，按照此方法加工试样时，要保证 A、B、C 三面相互平行，并与布层垂直。D 面应为加工面，且 D、E、F 面与布层严格平行。受力面 A、C 要求光滑。试验夹具设计要能够调整试样的夹紧程度，使试样上、下能自由滑动，减少与试样之间的摩擦力。压板的表面必须平整光滑，其高度应大于下台阶尺寸，试验过程中使试样处于剪切状态。试验时将试样装夹在层间剪切夹具中，A 面向上，以试样能上、下滑动为宜，不可过紧。然后把夹具放在试验机上，使受力面 A 的中心对准试验机上压板中心，施加均匀、连续载荷直到试样破坏。

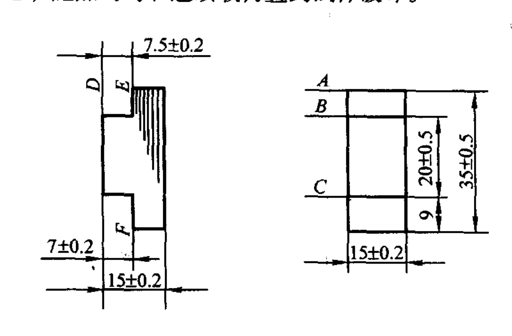


图 6.3-12　玻璃纤维织物增强复合材料层间剪切强度试样形状及尺寸

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

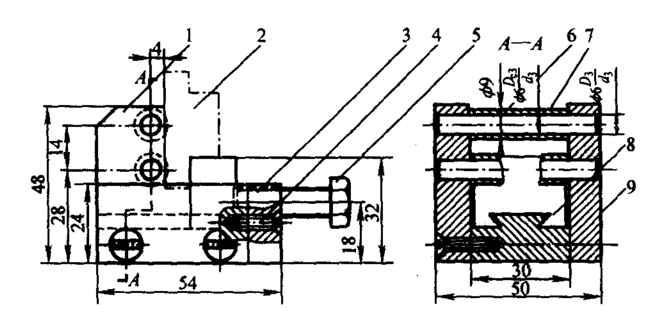
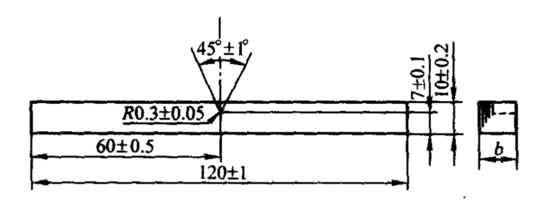


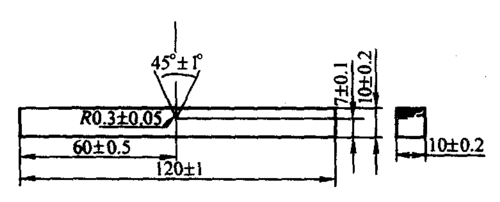
图 6.3-13 层间剪切强度试验夹具

1—前盖板；2—试样；3—侧盖板；4—螺钉 M4×14；5—螺栓 M8×30；6—轴套；7—轴；8—滑块；9—底座

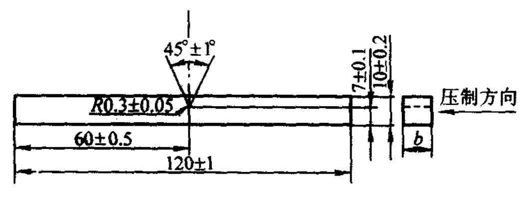
5）玻璃纤维增强塑料简支梁式冲击韧性试验方法　简支梁式冲击韧性试验采用矩形（或方形）截面试样，在试样表面加工V形缺口，根据V形缺口与布层的方向及增强形式，确定试样尺寸（见图 6.3-14）。试验设备选用简支梁式非金属材料摆锤式冲击试验机，其摆锤和支座主要尺寸见图 6.3-15。冲击速度为 3.8 m/s，跨距 l 为 70 mm，选择合适



(a) 缺口方向与布层垂直



(b) 缺口方向与布层平行



(c) 短切纤维增强塑料试样

图 6.3-14 冲击试样尺寸

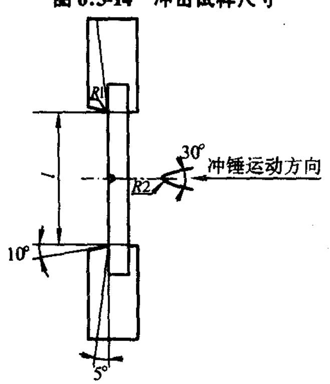


图 6.3-15 摆锤和支座尺寸

摆锤，使冲断试样所消耗的功在满能量的 10%～85%范围之内。将试样带缺口的一面背向摆锤，用试样定位板来安放试样，使缺口中心对准冲击中心。有明显缺陷或不在缺口处破坏的试样应予作废，同批有效试样不足5个时，应重做试验，冲击韧性按式（6.3-21）计算

$$\alpha_K = \frac{A}{bh} \tag{6.3-21}$$

式中，α_K 为冲击韧性，J/cm^2；A 为冲断试样所消耗的功，J；b 为试样缺口处的宽度，cm；h 为试样缺口下的厚度，cm。

（3）复合材料夹层结构试验方法

复合材料夹层结构是经常采用的一种结构形式，它可以大幅度减轻结构重量，提高弯曲刚度，改善隔音性能和隔热性能等。复合材料夹层结构由上下面板和轻质夹芯组成，轻质夹芯通常采用泡沫塑料、轻木、波纹和蜂窝等材料，复合材料面板提供必要的强度和弯曲刚度，承担压缩载荷和剪切载荷。复合材料夹层结构的弯曲强度、弯曲刚度，复合材料面板与轻质夹芯之间的粘接性能，夹层结构的抗压性能，是工程设计人员较为关心的参数。复合材料夹层结构试验的目的是给出上述性能数据的测试方法，评价各种形式夹芯对夹层结构性能的影响，评价界面粘接性能，为材料选择和结构设计提供依据。

1）复合材料夹层结构平拉强度试验方法　复合材料夹层结构平拉强度试验方法主要用于评价复合材料面板与芯材之间的界面粘接性能，该性能与粘接剂类型和工艺技术水平相关。进行复合材料夹层结构平拉强度试验要求采用方形或圆形试样，厚度与夹层结构制品厚度相同，对于泡沫塑料、轻木等连续芯子，试样边长或直径为 60 mm；对于蜂窝、波纹等格子型芯子，试样边长或直径为 60 mm，或至少包括4个完整格子；当夹层结构制品厚度未定时，芯子厚度取 15 mm，面板厚度取 0.3～1.0 mm。试样上下面板表面应相互平行。加载块的形状、尺寸与试样一致。将试样、加载块用砂纸打磨、溶剂擦净后，用粘接剂将两加载块分别与上下面板粘接，注意使两加载块对中，胶接固化温度为室温或比夹层结构胶固化温度低 30℃。试验时将粘接好的试样组合件与拉伸试验夹具连在一起，注意对中，调整试验机零点，按规定速度均匀连续加载直到试样破坏，加载块与试样脱胶的应予作废，平拉强度按式（6.3-22）计算

$$\sigma_t = \frac{P}{F} \tag{6.3-22}$$

式中，σ_t 为平拉强度，MPa；P 为破坏载荷，N；F 为试样横截面面积，方试样 $F = a_1 a_2$，圆试样，$F = \frac{\pi D^2}{4}$；a_1、a_2 为试样边长，mm；D 为试样直径，mm。

2）复合材料夹层结构平压性能测试方法　测试复合材料夹层结构平压性能的试样为方形或圆形，其形状见图 6.3-16。测定平压强度时，其试样尺寸与平拉强度试样尺寸相同，测芯子弹性模量时，推荐的试样厚度为 15～80 mm。试验时调整球形支座，使上垫块与试验机上压头平面平行，检查仪表读数，使其两侧仪表读数一致，以破坏载荷的 5%～10%级差分级加载至试样破坏，平压强度按式（6.3-23）计算

$$\sigma = \frac{P}{F} \tag{6.3-23}$$

式中，σ 为平压强度，MPa；P 为破坏载荷，N；F 为横截面积，与式（6.3-22）相同。

芯子平压弹性模量按式（6.3-24）计算

$$E_C = \frac{\Delta P(h - 2t_f)}{\Delta h F} \tag{6.3-24}$$

式中，E_C 为芯子平压弹性模量，MPa；ΔP 为载荷－变形曲线上直线段的载荷增量，N；h 为试样厚度，mm；t_f 为面板厚度，mm；Δh 为对应于 ΔP 的压缩变形增量，mm。

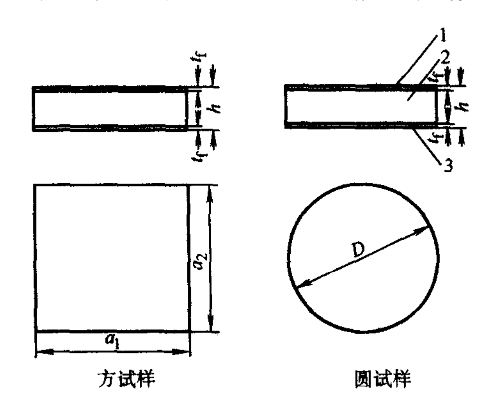


图 6.3-16　平压试样形状

1、3—面板；2—芯子；a_1、a_2—试样边长；D—试样直径；t_f—面板厚度；h—试样厚度

用芯子试样测量时，按式（6.3-25）计算

$$E_C = \frac{\Delta P h_C}{\Delta h_C F} \tag{6.3-25}$$

式中，E_C、ΔP、F 同式（6.3-24）；H_C 为芯子试样厚度，mm；ΔH_C 为对应 ΔP 压缩变形增量，mm。

3）玻璃钢夹层结构弯曲性能试验　玻璃钢夹层结构弯曲性能试验用于测定夹层结构承受弯曲载荷时面板的强度，芯子的剪切强度以及夹层结构的弯曲刚度、剪切刚度。取样时，一般取径向、纬向两种试样，厚度等于产品厚度。国标 GB 1456—78 中对不同的面板厚度、夹层结构厚度、蜂格边长与试样宽度、试样长度、试验跨距等做出了明确规定。测定弯曲强度、剪切强度时采用简支梁三点弯曲法，测定弯曲刚度时，采用简支梁三点外伸法，其形式见图 6.3-17。进行弯曲强度测量时，由于破坏载荷较高，在加载点和支撑点需加垫块，加载压头垫块宽度 $h \leqslant B \leqslant 1.5\,h$，支座处可自由转动，垫块宽度 $h/2 \leqslant B \leqslant h$。试验时按规定的速度加载，以破坏载荷的 5% 为一级，变形测量到破坏载荷的 30% ~ 50%。若需整个载荷变形资料，测读到试样破坏。芯子剪切强度按式（6.3-26）计算。

$$\tau_C = \frac{PK}{2b(h - t_f)} \tag{6.3-26}$$

式中，τ_C 为芯子剪切应力，MPa；P 为破坏载荷，N；b 为试样宽度，mm；h 为试样高度，mm；t_f 为面板厚度，mm；K 为量纲为 1 的数。

$$K = 1 - e^{-A} \quad A = \frac{1}{4t_f}\sqrt{\frac{6G_C(h - t_f)}{E_f t_f}}$$

式中，E_f 为面板弹性模量，MPa；G_C 为芯子剪切模量，MPa。

面板弯曲强度按式（6.3-27）计算

$$\sigma_f = \frac{P_b l}{4bt_f(h - t_f)} \tag{6.3-27}$$

式中，σ_f 为面板弯曲强度，MPa；l 为三点弯曲的跨距，mm。

夹层结构的弯曲刚度按式（6.3-28）计算

$$D = \frac{\Delta P l^2 a}{16 f_{out}} \tag{6.3-28}$$

式中，D 为夹层结构的弯曲刚度，N·mm^2；ΔP 为对应于载荷－位移曲线上直线段的载荷增量，N；f_{out} 为对应于 ΔP 外伸点的位移增量，mm；a 为外伸臂长，mm。

夹层结构剪切刚度按式（6.3-29）计算

$$N = \frac{\Delta P l}{4\left(f_{mid} - \dfrac{l f_{out}}{3a}\right)} \tag{6.3-29}$$

式中，N 为夹层结构剪切刚度，MPa；ΔP 为对应于载荷－挠度曲线上直线段的载荷增量，N；f_{mid} 为试样跨中的挠度，mm；其余符号含义同前。

芯子的剪切弹性模量按式（6.3-30）计算

$$G_C = \frac{N}{b(h - t_f)} \tag{6.3-30}$$

式中，G_C 为芯子的剪切弹性模量，MPa；其余符号含义同前。

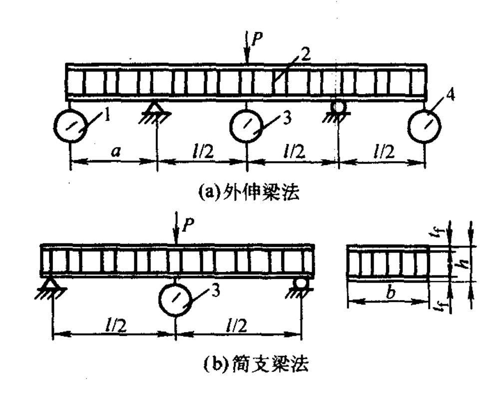


图 6.3-17　夹层结构弯曲试验

（4）复合材料物理性能测试方法

复合材料的力学性能与物理性能有着密切的关系，在熟悉力学性能及测试方法的同时，还应了解复合材料有关的物理性能（包括复合材料树脂不可溶分含量、复合材料树脂含量）和测定方法，以便在实际工程中灵活掌握和应用。

1）纤维增强复合材料树脂不可溶分含量测定　纤维增强复合材料树脂不可溶分含量（固化度）是评价复合材料性能的主要指标之一，在一定程度上反映热固性树脂三向网络交联程度，该项性能与复合材料的力学性能、耐热性能有着密切的关系，在给出复合材料力学性能数据的同时，亦应给出该种材料树脂的不可溶分含量数据，以便于研究和分析。

树脂不可溶分含量试验采用丙酮萃取法测定。取样时避开有气泡、分层、树脂淤积、皱褶、翘曲等缺陷，在距板材边缘 20 ~ 30 mm 的区取样，试样质量（1 ± 0.2）g，每组试样数量不少于 3 个。加工试样时，采用水冷却，禁止用油冷却。加工后，在适宜的条件下对试样及时进行干燥处理。用中挫刀或其他合适的工具，在不致引起树脂过热情况下将试样破碎成粉末并用 40 目筛子过筛，剩余物再行粉碎，直至全部过筛后再搅均取样。对于树脂固化度太低，破碎时发粘的样品，可不必过筛，取样后将试样在（80 ± 2）℃干燥 2 h，放入干燥器内冷却至室温或者在干燥器中放置 24 h 处理，称量滤纸，将约（1 ± 0.2）g 试样放在称量过的滤纸上，称量要精确到 0.000 1 g。把试样包好放入萃取器内，在（80 ± 2）℃恒温水浴上连续萃取 3 h，回流次数不低于（80 ± 2）次/h。萃取时也可在一个萃取器内同时萃取几个试样，但萃取时间应适当延长，2 个试样萃取 4 h，3 个试样萃取 6 h。萃取结束后，滴干片刻后放入称量过的称量瓶中，在（105 ± 5）℃烘箱中干燥 2 h 后，放入干燥器冷却至室温称重。为了校正萃取时试验用纸量同时做一空白试验。在整个试验过程中称量要准，萃取时间要达到规定的时间以上，保证没有固化的树脂能被充分萃取。复合材料中树脂不可溶分含量按式（6.3-31）计算

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

$$C_r = \left(1 - \frac{G_1 - G_2}{G_1 \times W_r}\right) \times 100 \quad (6.3\text{-}31)$$

式中，C_r 为树脂不可溶分含量，%；G_1 为萃取前试样质量，g；G_2 为萃取后试样质量，g；W_r 为树脂含量，%。

2）纤维增强复合材料树脂含量的测定　复合材料的某些宏观性能可以用混合律进行估算。如复合材料的力学性能、热性能以及其他一些物理性能。这些性能数据只有在确知树脂含量时才有实际意义。

玻璃纤维复合材料和碳纤维复合材料的树脂含量测试方法不同。对玻璃纤维复合材料可采用灼烧法，碳纤维复合材料需采用硫酸消化法。

① 玻璃纤维复合材料树脂含量试验方法　玻璃纤维复合材料树脂含量取样部位及方法与不可溶分含量取样部位及方法相同。试样质量 2～5 g，每组试样数量不少于 3 个，试样厚度不大于 5 mm。当产品厚度小于 5 mm 时，试样厚度取原始厚度；当产品厚度大于 5 mm，保持原始厚度，取其他方向的尺寸等于或小于 5 mm。取样后将试样用溶剂擦净，放置在干燥器内室温 24 h 或 80℃干燥 2 h 后放入干燥器内冷却至室温处理。在（600 ± 20）℃的马弗炉内加热坩埚 10～20 min，放在干燥器中冷却至室温，称重，准确至 0.1 mg，如此重复操作，直至坩埚恒重到 1 mg。把制备好的试样放在恒重的坩埚中，称重后放入马弗炉内升温至（600 ± 20）℃，恒温直到碳全部消失为止。对于环氧、聚酯玻璃钢烧至碳全部消失需 30 min 左右；对于酚醛玻璃钢需 90～120 min 时间。把带有残余物的坩埚从马弗炉中取出，放入干燥器内，冷却至室温，称重，重复灼烧、恒温、冷却、称重，直到连续两次结果相差不超过 1 mg 为止。在整个试验过程中，称重要准确至 0.1 mg，树脂含量按式（6.3-32）计算

$$W_\Gamma = \frac{G_2 - G_3}{G_2 - G_1} \times 100 \quad (6.3\text{-}32)$$

式中，W_Γ 为树脂含量，%；G_1 为坩埚质量，g；G_2 为坩埚和试样总重，g；G_3 为灼烧后坩埚和残余物总重，g。

在式（6.3-32）中包含了增强材料的浸润剂以及小部分可烧掉的低分子物质，如有必要可用空白试验校正。

② 碳纤维复合材料树脂含量试验方法　碳纤维复合材料采用硫酸消化法测定树脂含量。其原理是用加热的浓硫酸使树脂基体完全分解，同时又不过分腐蚀碳纤维。每组试样 3 个，试样质量约 0.5 g，厚度应小于 3 mm。当试样厚度大于 3 mm 时应劈开，使之小于 3 mm。试样形状不限，以能够放入容器内为宜。称样 0.5 g，将其放入烧杯中，注入 30 ml 以上的 95%～98%硫酸，插入触点温度计，调温至消化温度。消化温度是指试验时滴加过氧化氢前的温度，在该温度下 30%过氧化氢能使消化液澄清且纤维全部漂至液面。对于环氧、聚酯类树脂基体消化温度为（220 ± 10）℃，不恒温。酚醛类树脂基体下消化温度为（285 ± 5）℃，恒温 1 h。在通风橱内加热装有酸和试样的容器，消化液由室温升至消化温度的时间不少于 15 min。消化后将 30%过氧化氢沿瓶壁缓缓滴加至消化液澄清，纤维漂至溶液表面，再加热澄清后的混合液至消化温度 10 min，如又混浊需再滴加，搅拌至澄清为止，称量洗净并恒重的过滤器，用蒸馏水稀释澄清并冷却后的消化液，真空抽滤，压力以 17.3 kPa 为宜。用蒸馏水复抽滤，使溶液呈中性，最后用丙酮冲洗一次。抽滤后的纤维和过滤器放入（150 ± 5）℃烘箱内干燥 2 h，再放入干燥器内冷却至室温，称量一束对试样有代表性的纤维。上述同样条件作空白试验，纤维重量约等于被消化试样重量，长度应与试样中纤维长度相近，计算出纤维失重百分率。上述试验过程中称量测试精度应准确至 0.1 mg。碳纤维增强塑料树脂含量按式（6.3-33）计算

$$W_r = \left[1 - \frac{G_2}{G_1(1 - W_1)}\right] \times 100\% \quad (6.3\text{-}33)$$

式中，W_r 为碳纤维增强塑料树脂质量分数，%；G_1 为消化前碳纤维增强塑料重，g；G_2 为消化后剩余碳纤维重，g；W_1 为空白试验纤维失重百分率，%。

按公式计算的碳纤维增强塑料树脂含量中不包括纤维涂层和浸润剂等物质，若要求包括浸润剂的树脂含量，需把空白试验的纤维萃取后再消化处理。

1.2　复合材料的力学、物理性能

复合材料的力学性能数据是工程上进行选材和结构设计的重要依据。根据所用增强材料，纤维状态、基体材料、工艺方法不同的复合材料力学性能存在很大差别，一般认为在树脂基复合材料中纤维起主要承载作用，树脂基体起粘接、支撑和传递载荷作用。材料的拉伸、压缩性能主要取决于增强材料种类及增强形式（连续、织物、短纤维），界面性能、耐热性能取决于树脂基体。采用同一种纤维增强的材料，由于纤维增强形式和纤维含量的不同，其力学性能相差几倍甚至几十倍。正确认识材料性能及其影响因素的相互关系对于合理选材和结构设计都是十分必要的。

复合材料的力学性能受很多因素影响，每组性能数据都是在某种具体条件下获得的，这里仅给出几种工程上经常采用的工艺条件下的数据，供设计和选材时参考。

（1）手糊工艺复合材料的力学、物理性能

手糊工艺是工程上最常见的复合材料成形工艺，具有投资少、不需要大型工艺设备、成形方法简单等特点。根据增强材料和树脂基体材料不同，其力学、物理性能也不同，表 6.3-7 给出几种条件下手糊复合材料的性能。

表 6.3-7　手糊工艺复合材料力学、物理性能

组成项目	1:1 织物（玻璃/环氧）	4:1 织物（玻璃/环氧）	1:1 织物（玻璃/环氧－聚酯）	1:1 织物（玻璃/306 聚酯）	短纤维毡/聚酯
纵向拉伸强度/MPa	294.2	365.8	284.4	215.8	60～140
纵向拉伸模量/GPa	17.7	25.5	16.7	13.7	5.5～12
纵向压缩强度/MPa	245.2	304.0	245.2	176.5	110～180
纵向压缩模量/GPa	16.2	23.0	15.0	12.5	5.0～10.8
横向拉伸强度/MPa	294.2	139.7	284.4	215.8	60～140
横向拉伸模量/GPa	17.7	11.8	16.7	13.7	5.5～12
横向压缩强度/MPa	245.2	225.6	245.2	176.5	110～180
横向压缩模量/GPa	16.2	11.0	15.0	12.5	5.0～10.8
剪切强度/MPa	68.6	65.7	55.3	50.0	50.0
剪切模量/GPa	3.53	2.84	3.34	3.20	1.40
泊松比	0.14	0.20	0.14	0.14	0.23
弯曲强度/MPa	298.0	340.0	273.4	193.3	108～280
弯曲模量/GPa	16.7	23.4	16.7	14.2	6.9～13
冲击强度/kJ·m^{-2}	230	294	265	240	98～180
纤维体积含量 V_f（或含胶量 W_R）/%	$W_R = 45$	$W_R = 45$	$W_R = 47\%$	$W_R = 52$	$W_R = 40～55$

（2）SMC、BMC 模压工艺复合材料的力学、物理性能

SMC、BMC 模压工艺是工程中广泛采用的工艺方法，它

是将 SMC、BMC 模塑料放置在预制的模具中，利用压机在一定的压力、温度、时间作用下固化成形，特点是机械效率高，适于制作水箱板、汽车部件、电源开关等批量较的部件，其性能见表 6.3-8。

表 6.3-8　SMC、BMC 复合材料力学、物理性能

组成项目	食品级 SMC	一般 SMC	电性能型 SMC	BMC 聚酯	BMC 酚醛	BMC 环氧
拉伸强度/MPa	100	60 ~ 130	140.0	30 ~ 70	29 ~ 49	20 ~ 59
压缩强度/MPa	150	60 ~ 100	130	20 ~ 40	98 ~ 147	98 ~ 147
弯曲强度/MPa	150	130 ~ 210	150	70 ~ 140	10 ~ 13	12 ~ 14
剪切强度/MPa	90	80	93			
弯曲模量/GPa	9.5	9.6 ~ 13	11.5	9.6 ~ 13	13.5	15.0
冲击强度/kJ·m^{-2}	63.7	43 ~ 85	60	16 ~ 32	20	20
泊松比	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3 ~ 0.5	0.3 ~ 0.5
密度/g·cm^3	1.78	1.7 ~ 2.1	1.75 ~ 1.95	1.8 ~ 2.1	1.9	1.85
巴氏硬度	≥45	40 ~ 60	50 ~ 60	50	60	60

(3) 复合材料层压板力学、物理性能

层压板广泛地应用于电工绝缘领域，它是将玻璃纤维布浸渍树脂基体，经烘焙、热压而成，其性能见表 6.3-9。

表 6.3-9　复合材料层压板力学、物理性能

组成项目	酚醛层压布板	高强度酚醛层压布板	环氧酚醛层压布板	环氧层压布板	双马来酰亚胺层压玻璃布板
密度/g·cm^{-3}	1.30 ~ 1.42	1.30 ~ 1.50	1.70 ~ 1.90	1.70 ~ 1.90	1.70
马丁耐热性/℃	125	125	200	130	280
拉伸强度/MPa	64	69	314	330	320
弯曲强度/MPa	103	118	313	340	343
冲击韧度/kJ·m^{-2}	25	29	200	37	147

(4) RTM 工艺、真空辅助工艺、喷射工艺复合材料力学、物理性能

RTM 工艺、真空辅助工艺是闭合模工艺技术，适合于生产中等规模数量的产品，产品形状比较复杂，与手糊工艺、喷射工艺相比环境污染少，但需投入部分工艺设备，其性能见表 6.3-10。

表 6.3-10　RTM 工艺、真空辅助工艺、喷射工艺复合材料力学、物理性能

项目 \ 组成	玻璃纤维毡、织物/聚酯	玻璃纤维毡、织物/乙烯基酯	E 玻璃布/环氧	E 玻璃纤维/聚酯 0/90 非编织（真空辅助）	E 玻璃纤维/环氧 0/90 非编织（热压真空袋）	T300/环氧 0/90 非编织（真空辅助）	T300/环氧 0/90 非编织（热压）	T300 碳纤维/环氧二维编织 30°	T300 碳纤维/环氧二维编织 60°	短切玻璃纤维/聚酯（喷射）
拉伸强度/MPa	80 ~ 140	148.3	350	506	590	730	813	682	700.3	60 ~ 130
拉伸模量/GPa	8.30 ~ 13	9.5 ~ 14	18.5	32	34	60	62	52.3	48.1	5.5 ~ 12.5
压缩强度/MPa	72 ~ 126	133.5	390							110 ~ 180
压缩模量/GPa	7.5 ~ 11.7	12.0	14.5							
弯曲强度/MPa	150 ~ 260	215.4	480	624	790	878	977	786.6	555.4	110 ~ 200
弯曲模量/GPa	8.39 ~ 13	13.5	19.5			60	63	44.1	31.5	6.9 ~ 8.2
层间剪切强度/MPa	36	40	38			51	64	36.8	48.1	
冲击强度/kJ·m^{-2}	50 ~ 110	80 ~ 140	170							40 ~ 80
密度/g·cm^{-3}	1.4 ~ 1.6	1.55	1.75			1.50	1.55			1.4 ~ 1.6

(5) 预浸复合材料的力学、物理性能　根据树脂基体与纤维及其织物浸渍方式不同，分为热熔预浸法和溶剂预浸法。热熔预浸法是将加热熔化的树脂薄膜均匀地涂覆在纤维及织物表面，通过隔离膜分离收卷为中间品；溶剂预浸法是将纤维及织物浸渍树脂胶液，经烘焙收卷为中间品。将所获得的中间品按设计要求裁料，放入模具中经模压，真空袋压制成复合材料制品。该方法含胶量控制精确，力学性能高。材料可设计性灵活。预浸织物复合材料力学、物理性能和预浸单向纤维复合材料力学、物理性能见表 6.3-11 和表 6.3-12。

表 6.3-11　预浸织物复合材料力学、物理性能

项目 \ 组成	玻璃布/聚酯	玻璃布/聚酯（自熄型）真空袋压	玻璃布/聚酯（自熄型）模压	玻璃布/聚酯（介电型）真空袋压	玻璃布/聚酯（介电型）模压	E 玻璃布/环氧 真空袋压	E 玻璃布/环氧 模压	Thornel 300 纤维布/环氧 真空袋压	Kevlar49 布/环氧 编织 285	Kevlar49 布/环氧 编织 120
拉伸强度/MPa	284.1	441.3	358.5	377	361.3	471.0	483	598.0	538	463
拉伸模量/GPa	18.6	22.6	23.4	19.0	23.6	26.9	27.53	64.0	31	30
压缩强度/MPa	395.1	283.4	362.7	317.7	360.6	481.0	477	401	179	174
压缩模量/GPa	16.7	20.3	21.0	17.1	21.2	29.19	30.50	65	26	30
层间剪切强度/MPa	23.0	25.0	26.3	25.3	27.1	28.77	29.33	74	23.2	
弯曲强度/MPa	405.4	450.9	556.4	451.5	547.5	647.0	740	752	443	
弯曲模量/GPa	18.6	22.6	23.4	19.0	23.6	27.90	29.12	53	30	
纤维体积含量 V_f（或含胶量 W_R）/%	$W_R = 38$	$W_R = 36.7$	$W_R = 35.3$	$W_R = 36.0$	$W_R = 33.6$	$W_R = 32$	$W_R = 32$	$W_R = 39$	47	48

表 6.3-12　预浸纤维复合材料力学、物理性能

项目＼组成	角度/(°)	E玻璃纤维/环氧（热压罐）	S玻璃纤维/环氧（热压罐）	碳/环氧（T300/5208）（热压罐）	碳/环氧（AS－12k）（热压罐）	Kevlar7100（增强织物）/环氧（热压罐）	Kevlar49/环氧（热压罐）
拉伸强度/MPa	0	965.0	1 790	1 500	2 044.0	1 064	1 400
	90	20	43	40	56	23.1	12
拉伸模量/GPa	0	39.3	48.3	143.0	140.0	68.6	76.0
	90	9.7	14.5	10.0	9.3	6.02	5.5
压缩强度/MPa	0	880.0	1 000	1 500	1 435	253.4	235.0
	90	195	200	246	263.0	124.6	53.0
压缩模量/GPa	0	35.3	46.9	128.7	128.8	68.6	
	90	8.7	12.4	9.0	8.3	5.6	
面内剪切强度/MPa	±45	145.0	97	68.0	144.9	60.2	34.0
面内剪切模量/GPa	±45	10.3	5.5	7.17	5.60	1.89	2.30
泊松比		0.31	0.30	0.28	0.28	0.39	0.34
弯曲强度/MPa	0	1 150	1 520.0	1 453.0	1 855.0	728.0	
	90	75					
弯曲模量/GPa	0	38.6	48.3	132.0	125.3	60.9	
	90	11.1					
层间剪切强度/MPa		75.8	83.0	80.0	119.0	40	36
纤维体积含量 V_f（或含胶量 W_R）/%		$W_R=36.5$	$W_R=29$	$V_f=60$	$V_f=60$	$V_f=57$	$V_f=60$

（6）拉挤复合材料力学、物理性能

拉挤工艺是在牵引力作用下，将纤维、毡、织物等增强材料浸渍树脂基体通过模具加热固化，获得预期截面形状连续制品。该工艺的机械化程度高，适合于制作各种型材、电缆桥架、绝缘芯棒、轨道交通护罩等，有关性能见表 6.3-13。

表 6.3-13　拉挤复合材料力学、物理性能

项目＼组成	方向	毡、玻纤/聚酯型材	E玻璃纤维/聚酯	E玻璃纤维/乙烯基酯	玻璃纤维、毡/聚酯（polyglasTM）	POLYGLAS－EPOXY 棒	E玻璃纤维/环氧棒	玻璃纤维/聚酯棒
拉伸强度/MPa	0°	205.0	550～1 270	850	210.0	1 232.0	1 000.0	490.0
	90°	48.0	23.0	30.0	105.0	32.0	34.0	28
拉伸模量/GPa	0°	17.0	27～41	27.5	14.0	48.6	45.0	34
	90°	5.5	7.5	9.10	5.6	11.2	12.0	8.0
弯曲强度/MPa	0°	205.0	690～1 270	805.0	210.0	1 183.0	1 000.0	490.0
	90°				105.0			
弯曲模量/GPa	0°	13.7	22～41	24	14.0	47.3	45.6	21.0
	90°			9.0	5.6			
压缩强度/MPa	0°	205.0	210～480	765.0	210.0	1 108.8	900.0	280.0
	90°	103.0	21.0	27.0	105.0	28.8	30.6	140.0
泊松比		0.33	0.30	0.30	0.33	0.30	0.3	0.3
冲击韧度/$kJ\cdot m^{-2}$		120～160	220.0	230.0	228.0	350.0	400.0	228.0
层间剪切强度/MPa		38.0	36.0	37.0	38.5	80.5	50.0	40.0
密度/$g\cdot cm^{-3}$		1.7～1.9	1.6～2.2	1.9	1.7	2.0	2.0	1.95

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

(7) 缠绕工艺复合材料力学、物理性能

缠绕工艺是将浸渍树脂的连续纤维均匀地分布在芯膜表面，特点是纤维连续，能够提供高的比强度和比刚度，设计灵活，可以根据产品的性能要求变换各层的缠绕角度和选择材料类型，适合于制作各类压力容器和回转结构制品，其材料性能见表 6.3-14。

表 6.3-14　缠绕复合材料力学、物理性能

项目 \ 组成	方向	E 玻璃纤维/聚酯 199	E 玻璃纤维/聚酯 189	S_2 纤维 (240Tex)/环氧	S_2 纤维 (280Tex)/环氧	碳 T300/环氧	碳 T700/环氧	碳 M40/环氧
拉伸强度/MPa	0°	936.0	757.0	1 250.0	1 344.0	1 200.0	1 400.0	1 050.0
	90°	25.7	22.9	33.1	31.78	18	18.0	16.0
拉伸模量/GPa	0°	37.3	36.4	44.6	58.20	120.0	120.0	190.0
	90°	10.6	12.0	10.7	28.61	8.9	8.3	8.2
弯曲强度/MPa	0°	924.0	763.0	1 230.4	1 350	1 320.0	1 380.0	1 020.0
	90°							
弯曲模量/GPa	0°	36.4	36.7	43.7	54.3	123.0	125.0	180.0
	90°							
压缩强度/MPa	0°	484.0	464.8	715.0	688.0	800	850.0	925.0
	90°	143.0	141.5	130.0	135.0	95.0	96.0	90.0
压缩模量/GPa	0°	37.9	33.6	44.0	50.0	90.0	100.0	175.0
	90°	11.5	10.3	9.88	19.2	8.5	8.4	9.0
剪切强度/MPa	±45°	16.1	12.3	21.1	3.09	16.0	15.0	12.0
剪切模量/GPa	±45°	4.5	3.7	3.34	6.78	4.8	4.8	4.2
层间剪切强度/MPa		62.6	62.5	70.5	59.35	60.0	60.0	46.0
泊松比		0.29	0.31	0.30	0.29	0.3	0.3	0.3
纤维体积含量 V_f（或含胶量 W_R）/%		$W_R=30$	$W_R=30$	$W_R=26.46$	$W_R=18$	$V_f=57$	$V_f=57$	$V_f=54$

(8) 复合材料层合板的包络曲线

复合材料层合板的力学性能影响因素较多，不仅与组分材料及其所占比例有关，而且与铺放角度、铺层顺序、受载条件有关，准确掌握层合板的力学性能必须通过层合板理论计算及试验验证确定。

由 0°、+45°、−45°和 90°方向铺层构成的对称层合板 $[0°/\pm45°/90°]_S$ 是常见的一种铺层形式，工程上习惯于在了解单向板的力学性能之后掌握这种铺层形式的性能，从层合板的包络曲线中直接给出。$[0°/\pm45°/90°]_S$ 层合板的包络曲线是依据层合板理论，假设层合板处于线弹性状态，仅承受面内拉伸、压缩载荷，不存在层的开裂、自由边分层等异常破坏。为使 $[0°/\pm45°/90°]_S$ 层合板处于线弹性状态，在 0°、+45°、−45°和 90°方向上铺层与总铺层数量不能低于 10%，图 6.3-18～图 6.3-21 给出 AS1/3501 碳纤维/环氧复合材料单向板的应力-应变曲线。图 6.3-22～图 6.3-24 给出 AS1/3501 碳纤维/环氧 $[0°/\pm45°/90°]_S$ 铺层层合板的包络曲线，供设计参考。

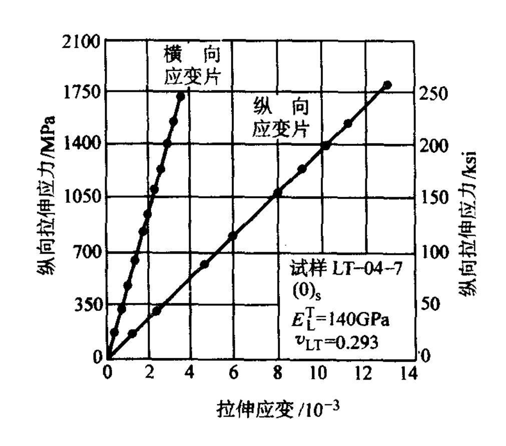


图 6.3-18　AS1/3501 纵向拉伸应力－应变曲线

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

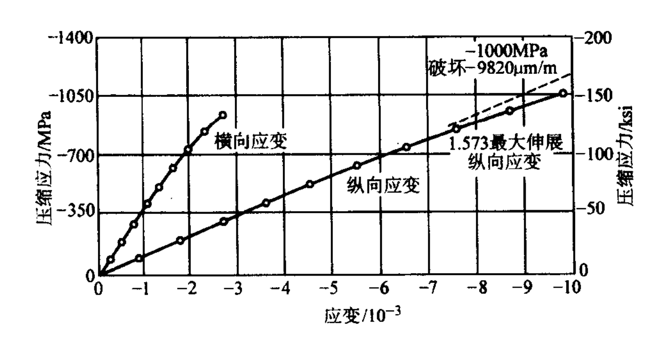


图 6.3-19 AS1/3501 纵向压缩应力-应变曲线

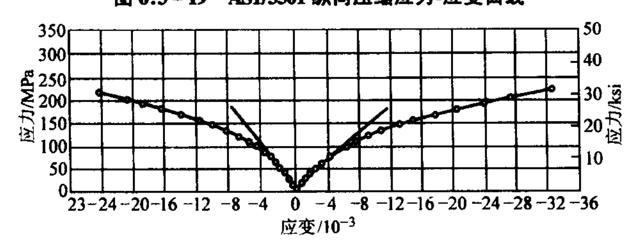


图 6.3-20 AS1/3501 [±45]压缩应力-应变曲线

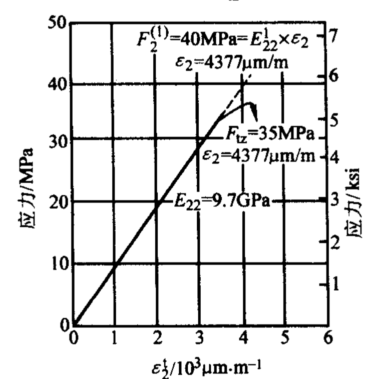


图 6.3-21 AS1/350190°拉伸应力-应变曲线

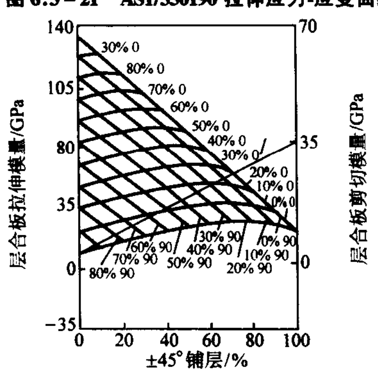


图 6.3-22 AS1/3501 层合板拉伸模量和剪切模量

2 热学性能及检测

复合材料不但具有优异的结构性能，还具有许多其他功能，如耐腐蚀性、抗烧蚀、耐热性、电绝缘性和抗老化性等等。复合材料由于其组分材料、工艺方法、铺层参数的不同，其热学性能也不同，具有可设计性。由于复合材料的各向异性性能使其热学性能也具有方向性，测试方法不同于普通材料，设计时要加以了解和掌握。

2.1 热学性能检测

复合材料热学性能检测方法是检验、评价材料性能的重

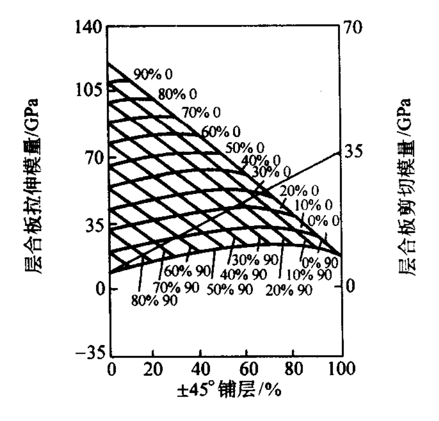


图 6.3-23 AS1/3501 层合板压缩模量和剪切模量

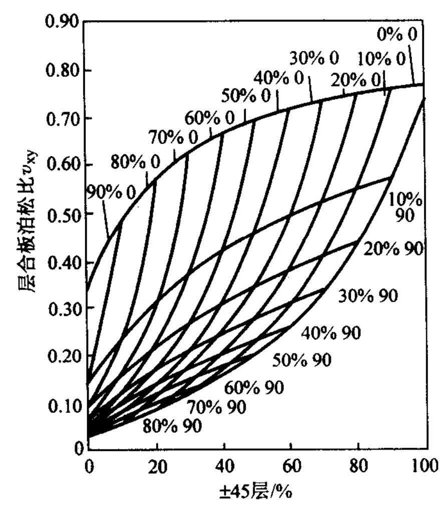


图 6.3-24 AS1/3501 层合板泊松比

要手段，目前使用较为广泛的方法包括玻璃钢平均线膨胀系数试验方法（GB 2572—81）、玻璃钢导热系数试验方法（GB 3139—82）、纤维增强塑料平均比热容试验方法（GB/T 3140—1995）、塑料耐热性（马丁）试验方法（GB 1035—70）、热变形温度试验方法（GB 1634—76）。

（1）平均线膨胀系数检测

复合材料的热膨胀系数受许多因素影响，随着测试温度升高，热膨胀系数在不断发生变化，一种材料的热膨胀系数只有给出相应的温度范围、材料构成和组分材料含量等才具有实际意义。平均线膨胀系数测试方法不仅适用于玻璃钢，对于碳纤维、芳纶纤维增强复合材料也可参照使用。

玻璃钢平均线膨胀系数试验方法规定试样截面为圆柱形和正方形。圆柱形试样直径为 6 ~ 10 mm，长度为 50 mm、100 mm。正方形试样边长为 7 mm。每组试样不少于 3 个，试样端面须加工平整，不平行度应小于 0.04 mm。标准规定任何一种能对试样进行均匀加热，并可控制试样温度上升速率，测定试样温度及其相应伸长量的膨胀仪均可采用。加热炉均温区温度波动不大于 0.5℃，测量试样长度变化装置的精度应达到 0.001 mm，试样温度测量装置精度应达到 0.5℃，升温速度为（1 ± 0.2）℃/min。绘制膨胀 - 温度曲线，计算该曲线直线部分的平均线膨胀系数或某个温度间隔内的平均线膨胀系数

$$\alpha_{T_1-T_2}=\frac{\Delta L}{KL_0\Delta T}+\alpha_{石英} \qquad (6.3\text{-}34)$$

式中，L_0 为试样室温时的长度，mm；K 为试样伸长测量装置的放大倍数；ΔT 为温度差，℃，$\Delta T=T_2-T_1$；ΔL 为相应于 ΔT 的试样伸长量，mm；$\alpha_{石英}$ 为对应于试验温度（T_1 -

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

T_2）的石英的平均线胀系数，一般取 $0.51\times10^{-6}\ K^{-1}$；$T_1$、$T_2$ 为温度间隔的下限和上限。

（2）玻璃钢热导率试验方法

复合材料热导率是评价材料导热性能的一项指标，其影响因素很多，不仅与树脂、纤维种类有关，而且与纤维方向有关。一般而言，连续纤维复合材料比不连续纤维复合材料导热性好，碳纤维复合材料纤维含量提高，导热性增加，KeVlar 纤维复合材料的热导率比碳纤维复合材料的热导率低。

热导率测试方法规定试样边长或直径与加热板相等，试样厚度至少是 5 mm，最大不大于其边长或直径的 1/10，试样表面应平整，表面不平度不大于 0.5 mm/m。每组试样不少于 3 块。试验装置如图 6.3-25。

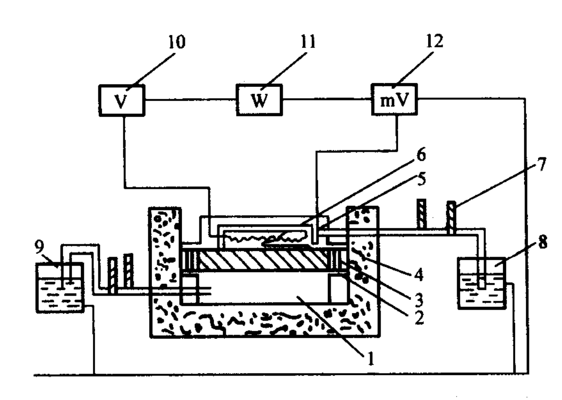


图 6.3-25 热导率测定仪

1—冷板；2—试样；3—测微器；4—护热装置；5—护热板；6—加热板；7—温度计；8—护热板恒温水浴；9—冷板恒温水浴；10—电压表；11—瓦时计；12—毫伏计

试验之前对试样进行预处理，在不引起变质、变形的温度（但最高不得大于 105℃）下，烘至恒重或按产品技术要求处理。所谓恒重系指试样在处理温度下，相隔 2 h，其重量变化不大于 0.2%。加热板的边长或直径一般是 100 mm，护热板的宽度是加热板边长或直径的 1/4，并有适当的保温措施。主加热板表面各点温度差不大于稳定状态下试样两面温差的 2%，但最大不得大于 0.5℃，护热板表面各点温度差不大于稳定状态下试样两面温差的 5%，最大不得大于 1℃。加热板表面不平度应不大于 0.25 mm/m。温度测量应精确到稳定状态下试样两面温差的 1%，但最大不大于 0.5℃。热导率 λ（W/（cm·K））按式（6.3-35）计算。

$$\lambda=\frac{0.239Wd}{S\Delta t} \tag{6.3-35}$$

式中，W 为主加热板在稳定时的功率，W；d 为试样厚度，cm；S 为主加热板的计算面积，cm^2；Δt 为试样两面的温差，℃。

（3）纤维增强塑料平均比热容试验方法

复合材料的平均比热容测试原理是将一定质量的试样均匀加热到试验温度后，降落到温度较低的已知热容值的铜块量热计内，测定量热计的温升。当二者温度平衡时量热计吸收的热量即等于试样放出的热量。试验所用试样如图 6.3-26 所示，每组试样不少于 3 个；测量装置如图 6.3-27 所示，量热计如图 6.3-28 所示；铜块量热计材料为紫铜（热容值约为 800J/℃），热容值用电能法标定。试验期间，水浴温度波动不超过 ±0.1℃，在均温区内最大温差不超过 1℃，量热计精度不低于 0.01℃，测试试样温度的热电偶精度不低于 0.2℃。

将试样悬挂于加热炉均温区正中处，使其加热升温至 100℃，把量热计置于水浴中，使量热计的初始温度和水浴温

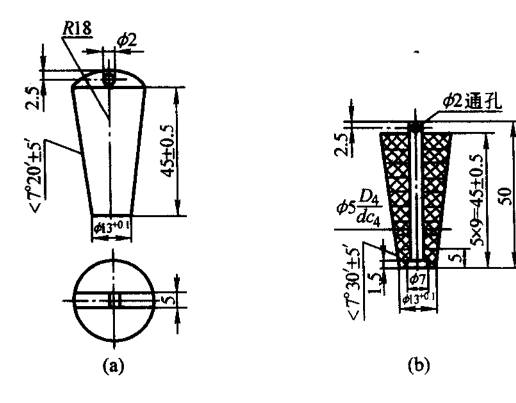


图 6.3-26 试样尺寸

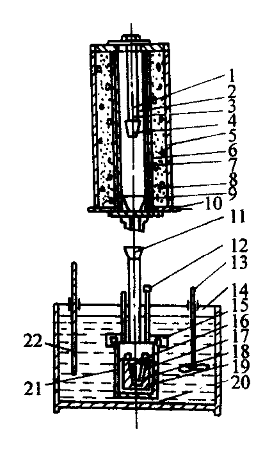


图 6.3-27 测量装置示意图

1—试样架；2—热电偶温度计；3—金属丝；4—试样；5—加热炉；6—紫铜管；7—加热丝；8—绝缘材料；9—保温材料；10—炉门；11—橡皮塞；12—活动盖拉线；13—搅拌器；14—恒温水浴；15—量热计外壳；16—量热计活动盖；17—量热计；18—标定热值用加热丝；19—量热计内衬；20—热绝缘支撑物；21—铂温度计；22—温度计

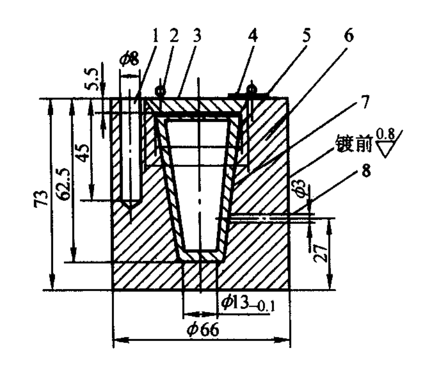


图 6.3-28 量热计（外表镀铬，厚 0.02 mm）

1—温度计插孔；2—活动盖拉线；3—活动盖；4—合页；5—量热计内衬；6—铜块量热计；7—标定热值用加热丝；8—加热丝引线孔

度保持在 20℃左右，待温度恒定后，将水浴的温度调节到比量热计的初始温度高 1～1.5℃。试样温度稳定后，保温 20 min 以上，在保温期间温度偏差不超过 ±0.2℃。落样时记录试样温度 t。分三阶段测量量热计之温度变化，每隔 1 min 读一次数。①落样前记录 10 min，并在第 10 min 准时落样记录温度 t_0；②第 11 min 温度记为 t_1，以此类推，量热计温度升高到最高时记为 t_n；③从温度下降开始，继续记录 10 min，称量试验后的试样质量，精确到 0.01 g。试样的平均比热容按式（6.3-36）计算

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

$$C_p = \frac{C(t_n + t_\delta - t_0)}{m(t - t_n - t_\delta)} \quad (6.3\text{-}36)$$

式中，C_p 为试样的平均比热容，J/（kg·K）；C 为量热计的热容值，J/℃；t_n 为量热计的最高温度，℃；t_δ 为量热计温度修正值，℃；t_0 为落样时刻的量热计温度，℃；m 为试验后的试样质量，kg；t 为试样温度，℃。

量热计温度修正按式（6.3-37）或式（6.3-38）计算

$$t_\delta = \frac{V_3 - V_1}{\overline{t_3} - \overline{t_1}}\left(\frac{t_0 + t_n}{2} + \sum_{j=1}^{n-1} t_j - n\overline{t_1}\right) + nV_1 \quad (6.3\text{-}37)$$

$$t_\delta = \frac{V_3 - V_1}{\overline{t_3} - \overline{t_1}}\left(\frac{t_0 + t_n}{2} + \sum_{j=1}^{n-1} t_j - n\overline{t_3}\right) + nV_3 \quad (6.3\text{-}38)$$

式中，V_1、V_3 表示第一和第三阶段量热计温度变化速率，℃/min；$\overline{t_1}$、$\overline{t_3}$分别表示第一和第三阶段量热计的温度平均值，℃；n 第二阶段量热计温度记录次数；t_j 第二阶段量热计温度记录值，℃。

（4）塑料耐热性试验方法

复合材料的耐热性主要取决于树脂基体的性能，耐热性能是工程上选用复合材料及其使用条件的重要指标，国际上一般采用马丁耐热试验方法和热变形温度试验方法评价塑料及复合材料的耐热性能。

1）马丁耐热试验　马丁耐热法规定试样在（10±2）℃/12 min 等速升温环境中，在一定的静弯曲力矩的作用下使试样承受（5±0.02）MPa 弯曲应力，在弯曲变形为 6 mm 时的温度记为马丁耐热温度，该方法不适用于耐热性低于 60℃的塑料或纤维增强塑料。马丁耐热试验要求试样尺寸为（120±1）mm×（15±0.2）mm×（10±0.2）mm，厚度大于 10 mm 的试样可双面加工为 10 mm，每组三个试样。测试装置及重锤位置调节见图 6.3-29。为了使试样承受 5MPa 的弯曲应力，通过预先调节重锤位置实现施加载荷要求。

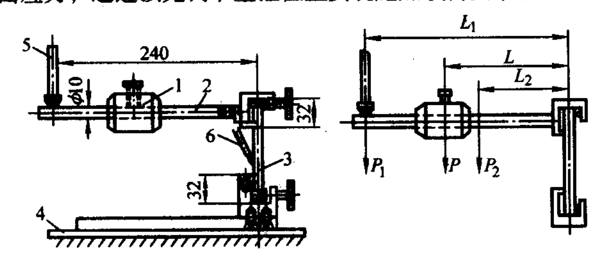


图 6.3-29　马丁耐热试验仪及重锤位置示意图
1—重锤；2—横杆；3—试样；4—底座；
5—变形指示杆；6—温度计（分度值不大于 2℃）

重锤位置 L 如式（6.3-39）计算。

$$L = \frac{\frac{bd^2}{\sigma_f} - P_1L_1 - P_2L_2}{P} \quad (6.3\text{-}39)$$

式中，P 为重锤的质量（包括紧固螺钉），kg；P_1 为指示标的质量，kg；L_1 为指示杆中心到试样中心的距离，cm；P_2 为横杆的质量（包括紧固螺帽），kg；L_2 为横杆中心到试样中心的距离，cm；b 为试样宽度，cm；d 为试样厚度，cm；σ_f 为弯曲应力，5 MPa。

试验仪恒温箱有鼓风装置，箱内各点温差不大于 2℃，试验起始温度为 30℃±1℃。试样安装要垂直，横杆处于水平位置，试样弯曲有效长度为 56 mm±1 mm。试样装好后立即鼓风升温，试样变形指示器下降 6 mm 时，记录两只温度计读数，其平均值为马丁耐热温度。

2）热变形温度　热变形温度实验方法是将试样浸在等速升温的硅油介质中，在简支梁式静弯曲载荷作用下，试样弯曲变形达到规定值时的温度称之为热变形温度。其试验装置如图 6.3-30 所示。

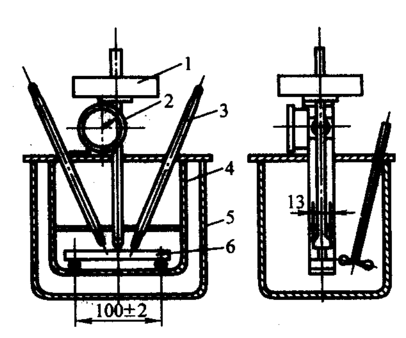


图 6.3-30　热变形温度测量仪
1—负荷；2—百分表；3—温度计；
4—试样固定架；5—浴槽；6—试样

试样固定架用金属制成，两支座间距 100 mm，在两支座中点施加垂直载荷，压杆与试样接触部分采用 R3±0.2 mm 的圆形，浴槽内盛放对试样无影响的液体传热介质如硅油等，以（12±1）℃/6 min 等速升温，调节砝码大小使试样受载后最大弯曲正应力为 1.82 MPa 或 0.455 MPa。应加砝码质量按式（6.3-40）计算

$$M_1 = \frac{2\sigma bh^2}{29.4l} - R\frac{T}{9.8} \quad (6.3\text{-}40)$$

式中，M_1 为砝码质量，kg；σ 为试样最大弯曲正应力，MPa；b 为试样宽度，mm；h 为试样厚度，mm；l 为两支座中心距，mm；R 为负载杆及压头质量，kg；T 为变形测量装置附加力，N。

试验装置中温度计或测温仪的分度值为 1℃，测量变形的百分表或差动变压器分度值为 0.01mm。试样表面应平整光滑，无气泡等缺陷。试样尺寸为 120 mm×10 mm×15 mm，其中点挠度变形为0.21 mm，当试样厚度超过 15 mm，需加工至 15 mm；如厚度小于 15 mm，则规定挠度变形量大于 0.21 mm。试验时测量试样尺寸，计算砝码质量，将试样对称放在试样支座上，将温度计插在试样两支座的中点附近，与试样相距在 3 mm 之内，但不触及试样。将装好试样的小架放入保温浴槽中，试样应位于液面 35 mm 以下，加上砝码使试样最大弯曲正应力为 1.82 MPa 或 0.455 MPa，开动搅拌器 5 min 后调节变形测量装置使变形为零，然后开始升温，当试样中点弯曲变形量达到 0.21 mm 时记录温度即为热变形温度。

2.2　热学性能

复合材料的热学性能具有各向异性特性。由于增强材料、树脂基体的材料的不同，其热学性能存在很大差异，具体选材时必须考虑。

（1）织物、短纤维增强复合材料的热学性能

织物增强、短纤维增强树脂基体是常见的增强形式，工程上通常采用手糊工艺、RTM 工艺、模压工艺等成形工艺。其热学性能也是人们进行选材和评价性能的重要依据，表 6.3-15 给出几种常见工艺方法复合材料的热学性能数据。

（2）单向纤维增强复合材料的热学性能

单向纤维增强复合材料的热学性能是产品设计的依据。由于组成材料不同，热学性能差别很大，利用复合材料的可设计性在一定范围可以控制最终产品的热学性能。复合材料的热学性能受工艺方法影响很大，工程上需注意掌握使用。表 6.3-16 给出几种单向复合材料和树脂体系的热学性能数据。

表 6.3-15　织物、短纤维增强复合材料的热学性能

工艺方法 \ 参数	玻璃纤维增强形式	树脂种类	玻璃纤维含量（质量分数）/%	线胀系数 /10^{-6} K^{-1}	热导率 /W·(m·K)$^{-1}$	比热容 /kJ·(kg·K)$^{-1}$	热变形温度 /℃	马丁耐热 /℃
SMC 成形制品	短切纤维	聚酯	15 ~ 30	14 ~ 22	0.186 ~ 0.244	1.3 ~ 1.5	150 ~ 180	110 ~ 150
BMC 成形制品	短切纤维	聚酯	15 ~ 35	14 ~ 22	0.186 ~ 0.244	1.3 ~ 1.5	150 ~ 180	110 ~ 150
手糊成形制品	短切纤维毡	聚酯	30 ~ 40	18 ~ 36	0.186 ~ 0.267	1.3 ~ 1.4	130 ~ 160	100 ~ 130
手糊成形制品	布	聚酯	45 ~ 55	7 ~ 11	0.267 ~ 0.333	1.1 ~ 1.2	150 ~ 180	110 ~ 150
模压成形制品	短切毡 CSM 预成形	聚酯	25 ~ 35	18 ~ 32	0.186 ~ 0.2566	1.3 ~ 1.4	180 ~ 200	150 ~ 180
RTM 成形制品	CSM 预成形	聚酯	20 ~ 30	18 ~ 32	0.186 ~ 0.256	1.3 ~ 1.4	130 ~ 160	100 ~ 130
喷射成形制品	短切纤维	聚酯	30 ~ 35	22 ~ 36	0.175 ~ 0.222	1.3 ~ 1.4	130 ~ 160	100 ~ 130
层压制品	布	环氧	50 ~ 65	7 ~ 11	0.278 ~ 0.333	1.1 ~ 1.2	200	180
层压制品	布	环氧酚醛	50 ~ 65	7 ~ 11	0.278 ~ 0.333	1.1 ~ 1.2	250	200

表 6.3-16　单向复合材料和树脂体系的热学性能

材料		线胀系数 /10^{-6} K^{-1}	热导率 /W·(m·K)$^{-1}$	比热容 /kJ·(kg·K)$^{-1}$	热变形温度/℃	马丁耐热/℃	纤维体积含量 V_f/%
乙烯基酯树脂					117	90	0
环氧树脂		66.5	0.27		130	95	0
E 玻璃纤维/环氧	0°	5.32	0.85	0.96	180 ~ 200	180	55
	90°	40.58	0.30				55
T300 环氧	0°	- 1.09	34	1.12	220	200	57
	90°	38.02	0.8				57
KeVlar49 /环氧	0°	- 1.02	1.67	1.60	200	200	61
	90°	59	0.14				61

3　电学性能及检测

复合材料除具有较高的比强度、比刚度外，还由于其具有优良的电绝缘性能而得到广泛应用。因此，了解和掌握复合材料电学性能检测方法和电学性能，对于工程上正确选材和进行性能评价具有一定的实际意义。

3.1　电学性能检测

电学性能检测方法包括《固体绝缘材料工频电气强度的试验方法》、《固体绝缘材料在工频、音频、高频（包括米波长在内）下相对介电常数和介质损耗因数的试验方法》、《固体绝缘材料体积电阻率和表面电阻率试验方法》，这几种方法等效采用国际 IEC 标准，相应制订了国家标准。

（1）固体绝缘材料工频电气强度的试验方法

固体绝缘材料工频电气强度的试验方法适用于在工频下（50 Hz 或 60 Hz）测定固体绝缘材料的短时电气强度，按此方法测得的电气强度值不代表材料的长期耐受电压性能，但可作为例行试验和质量控制实验的依据。

国标 GB 1408—89 规定电极选用黄钢、不锈钢或其他金属材料；电极必须保持干净、光洁，不允许有由于电弧作用而产生的凹抗；上、下两个电极不等时，较大电极应连接到变压器接地端上并同心放置。

1）垂直层向试验的试样及电极

① 板材试样　电极为两个金属圆柱体，电极边缘倒成半径 3 mm 的圆角，其中一个电极直径为 25 mm，高 25 mm，另一个电极直径为 75 mm，高 15 mm；板材试样厚度≤3 mm。若板材厚度大于 3 mm，通常将直径为 75 mm 的电极放在厚度已被机械加工到 3 mm ± 0.2 mm 的试样凹面上，如图 6.3-31 所示。

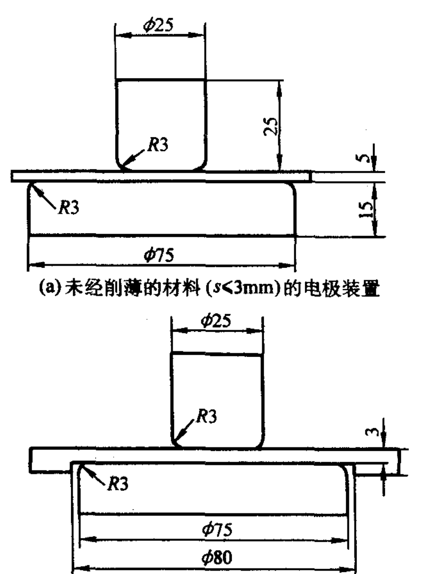


图 6.3-31　板材试验的试样及电极

② 圆筒试样（内径大于 100 mm）　外电极采用 75 mm 宽的金属箔带，内电极是 38 mm 的圆形金属箔，金属箔应足够柔软，以便能紧密地贴在试样上，见图 6.3-32。

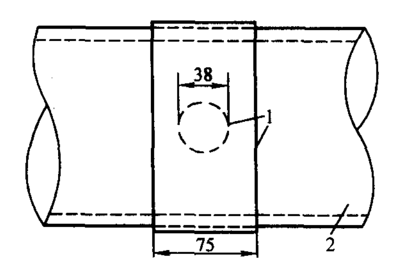


图 6.3-32　管状和圆筒形试样电极

1—电极；2—试样

2）沿层向试验的电极和试样

① 板材试样　试样为板材时，取长方形试样，长 100 mm，

宽 25 mm ± 0.2 mm，厚度为被测材料厚度。试样的两条长边加工成相互平行并与材料表面垂直。试样放在两块平行的金属板之间，如图 6.3-33 所示，电压施加在两个电极之间 25 mm 宽的试样上。对于较薄材料可用两个试样来恰当地放置以支撑电极，电极尺寸要足够大，至少超过试样 15 mm。

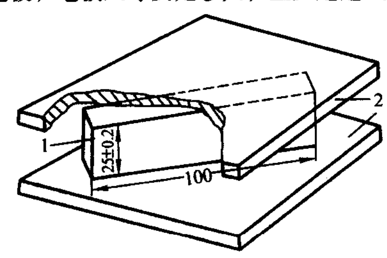


图 6.3-33　面和沿层试验用电极装置
1—试样；2—黄铜电极

② 圆管和圆筒形试样　将试样两个端面加工成垂直管轴线的平面，试样轴向长度为 25 mm ± 0.2 mm。试样可以是一个完整的圆环或圆周长度为 100 mm 的一段环，电极的尺寸应是够大，超过试样各边至少 15 mm。

以均匀的速度使电压从零开始升压，以使试样在 10 ~ 20 s 之内发生击穿。如试样耐受电压 20s 未击穿，则施加更高一级电压，直至击穿，试样击穿电压为耐受 20 s 而不击穿的最高电压，按式（6.3-41）计算

$$E_{b} = \frac{V_{b}}{d} \tag{6.3-41}$$

式中，V_b 为击穿电压，MV；d 为试样厚度，m；E_b 为电气强度，MV/m。

一般取 5 次试验结果的平均值作为电气强度，若任何一个计算结果超过平均值 15%，应另行再做 5 个，由 10 个计算结果的平均值作为电气强度。

(2) 固体绝缘材料在工频、音频、高频（包括米波长在内）下相对介电常数和介质损耗因数的试验方法

绝缘材料的相对介电常数 ε_r 是电极间及其周围的空间全部充以绝缘材料时，其电容 C_x 与同样构型的真空电容器的电容 C_0 之比。介质损耗角 δ 是由该绝缘材料作为介质的电容器上所施加的电压与流过该电容器的电流之间的相位差的余角。复合材料的介电常数、损耗角正切除与组分材料、试样厚度、纤维方向有关外，还与试验频率、温度、湿度、电场强度等因素有关，因此试验应注明相应的试验条件：环境温度、湿度。测定材料的相对介电常数和介质损耗因数，最好采用片状试样，也可采用管状试样。试样厚度测量应精确到 ±（0.2%厚度 + 0.001 mm）以内，测量点应均匀地分布在整个测量面上。电极系统分接触式电极、不接触电极、流体排出法固定式电极。为避免边缘效应引起测量误差，电极系统应加进一个保护电极，保护电极的宽度至少为试样厚度的两倍，保护电极和测量电极间的间隙应小于试样厚度。电极材料可以选用金属箔电极、烧熔金属电极、真空镀膜和金属喷镀电极、导电液体电极、导电漆、导电橡皮等。测量方法分成零点指示法和回路谐振法，零点指示法用于频率不超过 50 MHz 的测量。通常采用西林电桥、变压器电桥和平行 T 型网络测量。回路谐振法用于 10 kHz ~ 300 MHz 的测量。常用的方法有变电纳法和变 Q 值法等。相对介电常数测量精度要求为 ± 1%，介质损耗因数精度要求为 ±（5% + 0.000 5）。有保护电极的试样，其相对介电常数按式（6.3-42）计算

$$\varepsilon_{r} = \frac{C_{X}}{C_{0}} \tag{6.3-42}$$

没有保护电极的试样，其相对介电常数按式（6.3-43）计算

$$\varepsilon_{r}362 = \frac{C_{X} - C_{C}}{C_{0}} \tag{6.3-43}$$

式中，ε_r 为相对介电常数；C_X 为绝缘材料的电容；C_0 为真空电容器的电容；C_C 为边缘电容的修正。

介质损耗因数 $\tan\delta$ 按照所用的测量装置给定的公式算出或直接从仪器上读出。

(3) 固体绝缘材料体积电阻率和表面电阻率试验方法

测量体积电阻率和表面电阻率通常采用直接法和比较法。直接法主要有检流计法和直流放大法（高阻计法）。比较法主要有检流计法和电桥法。对于大于 10^{10} Ω 的电阻，仪器误差应在 ± 20%的范围内；对于不大于 10^{10} Ω 的电阻，仪器误差应在 ± 10%的范围内。试样通常采用平板试样和管状试样，试样形状及电极配置见图 6.3-34、图 6.3-35 所示。测量体积电阻时，电极①为被保护电极（测量电极），电极②为保护电极，电极③为不保护电极。测量电极的直径 d_1 或长度 l_1 应至少为试样厚度的 10 倍，实际使用时通常为 25 mm。不保护电极的直径 d_4（或长度 l_4）和保护电极的外径 d_3（或长度 l_3）应该等于保护电极内径 d_2（或长度 l_2）加上至少两倍的试样厚度。推荐使用 d_1（l_1）= 50 mm，d_2（l_2）= 54 mm，d_3（l_3）= d_4（l_4）= 74 mm。测量表面电阻率时①为被保护电极，③为保护电极，②为不保护电极，在电极①和②之间测量表面电阻，为了消除体积电阻的影响，保护间隙 g 至少为试样厚度的两倍，实际使用时，至少为 1 mm。被

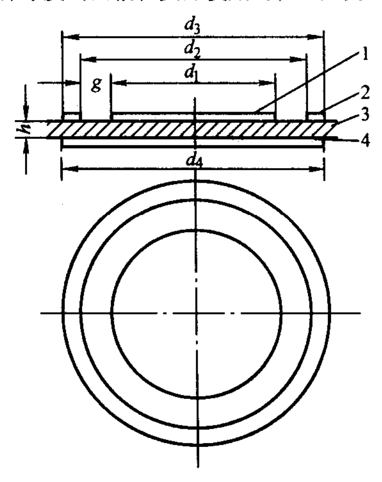


图 6.3-34　平板试样的电极配置
1—电极①；2—电极②；3—试样；4—电极③

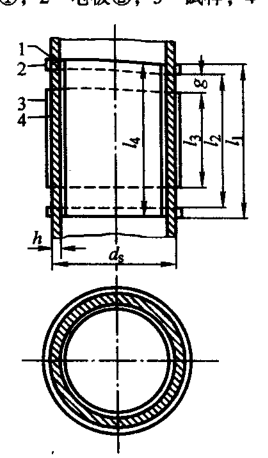


图 6.3-35　管状试样的电极配置
1—电极③；2—电极②；3—电极①；4—试样

保护电极直径（或长度）至少为试样厚度的 10 倍，实际使

用时，至少为 25 mm。推荐 d_1（l_1）= 50 mm，d_2（l_2）= 60 mm，d_3（l_3）= d_4（l_4）= 80 mm。试样应比电极最大尺寸每边多 7 mm，每组试样至少 3 个。可以选用真空镀膜和金属喷镀电极、金属箔电极、导电银漆等电极材料。测试时施加规定直流电压并同时计时，电化时间从 1 min、2 min、10 min、50 min、100 min 中选取。若试样的电化电流很长时间达到稳定状态，则记录体积电化时间的函数关系。一般情况下采用 1 min 电化时间。

体积电阻率按式（6.3-44）计算

$$\rho_v = \frac{R_v A}{h} \tag{6.3-44}$$

式中，ρ_v 为体积电阻率，Ω·m；R_v 为测得的试样体积电阻，Ω；A 为测量电极的有效面积，m^2。

圆电极 $A = \frac{\pi 4(d_1+g)^2}{4}$

长方形电极 $A = (a+g)(b+g)$

正方形电极 $A = (a+g)^2$

管形电极 $A = \pi(d_0-h)(l_1+g)$

式中，h 为试样的平均厚度，m。

表面电阻率按式（6.3-45）计算。

$$\rho_s = \frac{R_S P}{g} \tag{6.3-45}$$

式中，ρ_s 为表面电阻率，Ω；R_S 为试样的表面电阻，Ω；P 为测量电极有效长度。

圆电极 $P = \pi(d_1+g)$

长方形电极 $P = 2(a+b+2g)$；

正方形电极 $P = 4(a+g)$；

管形电极 $P = 2\pi d$。

式中，g 为两电极之间的距离，m。

3.2　电学性能

一般而言，复合材料具备比较优良的电学性能。复合材料的电学性能也具有各向异性特性，组分材料性能、界面状态、纤维排列方向和工艺方法对复合材料的电学性能都有影响。

（1）SMC、BMC 电绝缘复合材料性能

SMC 和 BMC 成形工艺制品广泛地应用于电绝缘材料领域，适于制作结构强度、电绝缘性要求高，形状较为复杂的制品，性能见表 6.3-17。

表 6.3-17　SMC、BMC 复合材料电性能

项目＼组成	通用型聚酯 SMC	电气型聚酯 SMC	酚醛型 SMC	通用型聚酯 BMC	电气型聚酯 BMC	酚醛型 BMC
密度/g·cm^{-3}	1.75 ~ 1.95	1.75 ~ 1.95	1.7 ~ 1.9	1.80 ~ 1.95	1.80 ~ 1.95	
吸水量/mg	20	20	15	9 ~ 20	9 ~ 16	60
体积电阻率/Ω·m	1.0×10^{12}	1.0×10^{13}	1.0×10^{14}	1.0×10^{13}	1.0×10^{15}	1.0×10^{8}（浸水 24 h 后）
电气强度/MV·m^{-1}	11.0	12.0	13.0	13.0	15.0	3.5（90℃ ± 20℃ 变压器调中）
介质损耗因数	0.015	0.015	0.05	0.015	0.007 ~ 0.015	0.1
介电常数	4.8	4.8	8.0	6.5	4.3 ~ 4.8	
表面电阻/Ω			1.0×10^{12}	1.0×10^{12}	1.0×10^{13}	
耐电弧/s	180	180			185 ~ 190	

（2）层压电绝缘复合材料性能

层压复合材料是电绝缘材料领域广泛应用的绝缘制品，该种工艺是将玻璃布预先浸渍树脂制成预浸布，然后在压机上加热，加压固化获得层压制品，该种工艺具有成形压力高，制品空隙率低的特点，因此具有比较优异的电性能，见表 6.3-18。

表 6.3-18　层压复合材料的电性能

项目	环氧酚醛层压玻璃布板	环氧层压玻璃布板	有机硅层压玻璃布板	双马来酰亚胺层压玻璃布板	三聚氰胺层压玻璃布板
容重/g·cm^{-3}	1.7 ~ 1.9	1.7 ~ 1.9		1.7	
吸水量/mg	15	16	28 ~ 85		107
垂直层向电气强度/MV·m^{-1}	22	16.9		22	9.1（90℃ ± 2℃ 变压器油中）
平行层向击穿电压/kV	30	35	25	30	15（90℃ ± 2℃ 变压器油中）
表面电阻/Ω	1×10^{13}	1×10^{13}		1×10^{12}	
体积电阻率/Ω·m	1×10^{11}	1×10^{12}		1×10^{11}	
介质损耗因数	0.03	0.04	0.07（浸水后）	0.05	
平行层向绝缘电阻/Ω	1×10^{10}	1×10^{11}	1×10^{8}（浸水后）	1×10^{10}	
马丁耐热/℃	200	180	450	280	
介电常数	5.8（浸水后）	5.5（浸水后）	6（浸水后）		

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

(3) 织物复合材料电性能

织物复合材料除具有一定的机械强度外，在许多场合还要求其具备一定的电绝缘性能，如大型地面玻璃钢雷达天线罩等，设计时也必须对其性能进行了解，做到合理选用材料和工艺方案。织物复合材料的电性能见表6.3-19。

表6.3-19　织物复合材料的电性能

项目	玻璃布/热塑性树脂	E玻璃布/聚酯树脂	E玻璃布、毡/环氧	E玻璃毡/环氧	KeVLar49布/环氧
容重/$g\cdot cm^{-3}$	1.52	1.85	1.7	1.65	1.40
吸水量/mg	12	25			
表面电阻/Ω		1.2×10^{13}	6.0×10^{13}	1.0×10^{14}	5×10^{15}
体积电阻率/Ω·m	1.0×10^{14}	3.9×10^{12}	1.7×10^{12}		7.0×10^{13}
垂直层向电气强度/$MV\cdot m^{-1}$	17.7	23.0	31.6	19.4	24.9
介电常数	3.53		5.0	5.2	3.75
损耗因数		0.014 5	0.005 9	0.004 9	0.009 9
纤维含量V_f（或树脂含量W_t）	$W_t=0.60$	0.40	0.38		0.40

(4) 单向复合材料电性能

单向复合材料不仅力学性能具有正交各向异性性能，由于组分材料纤维和树脂的电学性能的差异，致使单向复合材料的电性能随纤维排列方向的不同而变化。工程上单向复合材料很少作为结构材料单独使用，但它是构成层合结构的基本单元，单向复合材料的电性能是结构复合材料在电绝缘领域的基本参数，也是层合结构设计的基础。单向复合材料电性能数据见表6.3-20。

表6.3-20　单向复合材料电性能

项目		E玻纤/E-54环氧	E玻纤/E-51环氧	E玻纤绝缘棒	KeVLar49 聚酯	KeVLar49 环氧
容重/$g\cdot cm^{-3}$		1.90	1.92	1.95	1.34	1.34
电气强度/$MV\cdot m^{-1}$	垂直	24.6	18.2	11.81（油中）		
	平行		12.0	1.96（油中）		
体积电阻率/Ω·m		3.4×10^{15}	1.1×10^{12}		5×10^{13}	7×10^{13}
介电常数		4.75	5.9	5.0	3.41	3.28
损耗因数		0.018 4	0.038 5	0.03	0.021	0.024
纤维含量V_f（或W_R）		49.1	55.0	58.0	60	60

4　耐腐蚀性能及检测

复合材料具有优良的耐化学腐蚀性能，在化工、石油、造纸、冶金等领域得到广泛应用。主要用作酸洗槽、化工管道和贮罐等产品。不同的使用环境条件，贮存介质的不同，构成复合材料产品的组分材料和工艺方法也必须随之变化才能满足产品的使用要求。

4.1　耐腐蚀性能检测

复合材料耐腐蚀性能是指复合材料处于化学介质（酸、碱、盐、有机化学溶剂等）环境中，单位时间内材料单位面积被腐蚀的质量或单位时间内被腐蚀的厚度，表征复合材料抵抗化学介质的能力。

该方法是通过定期静态浸泡复合材料板材测定其耐化学药品性，主要测试试样外观变化，试验介质外观变化，巴氏硬度和弯曲强度变化率等性能。需要时也可测量板材的质量变化和弯曲弹性模量变化等项目。

耐化学药品试验的试样为130 mm×130 mm，厚度为3.2 mm±0.2 mm的板材，也可选用80 mm×15 mm，厚度为3.2 mm±0.2 mm的试样，试样表面平整，均匀，有光泽，目测无气泡和露丝，4块试样。试验介质由试剂级或工业级化学药品加蒸馏水或去离子水配制而成，也可按技术要求选用试验用化学介质。试验温度分为常温（10～35℃）、80℃和按技术要求选择的温度。常温试验期龄为1、15、30、90、180、360天。加温试验期龄为1、3、7、14、21、28天。准备好的试样按相应的试验方法分别测定试样外观、巴氏硬度和弯曲强度。将试样浸没在化学介质中，记录浸泡时间。按期龄取样，冲洗干净试样表面，测定试样外观、巴氏硬度（或质量）、弯曲强度。试验中若发现分层、起泡等严重破坏现象，则试验终止，记录终止时间。将各期龄的巴氏硬度对期龄制成表或曲线图。弯曲强度变化按式（6.3-46）计算。测定弯曲弹性模量或质量时，也需计算相应的百分率。

$$\Delta\sigma_f=\frac{\sigma_{f_2}-\sigma_{f_1}}{\sigma_{f_1}}\times100\% \tag{6.3-46}$$

式中，σ_{f_1}为试验前弯曲强度，MPa；σ_{f_2}为试验后弯曲强度，MPa；$\Delta\sigma_f$为弯曲强度变化百分率，%。

4.2　耐腐蚀性能

复合材料的耐腐蚀性主要取决于树脂基体和纤维与树脂间的界面，一般而言复合材料的耐酸性较强，耐碱性差。根据使用介质种类、温度、介质浓度等环境条件的不同而选用不同的树脂基复合材料。温度、浓度提高腐蚀速度加快。工程上通常选择聚酯基复合材料、乙烯基酯基复合材料、环氧树脂复合材料、酚醛树脂复合材料制作耐腐蚀制品。工艺条件对制品的耐腐蚀性影响很大，以下各表的数据仅作参考。

(1) 不饱和聚酯基复合材料的耐腐蚀性能

不饱和聚酯树脂基复合材料由于价格低，成形工艺方便，具有一定的耐腐蚀性，广泛地用作耐腐蚀容器衬里、管道和贮罐，其性能见表6.3-21。

表6.3-21　聚酯玻璃钢的耐腐蚀性能

介质	浓度/%	温度/℃	介质	浓度/%	温度/℃
硫酸 H_2SO_4	<50 70 75	104 71 25	铬酸 H_2CrO_4	<5 5－10 10－20	100 50 25
硝酸 HNO_3	30 40	40 25	硼酸 H_2BO_4		100
			砷酸 H_2AsO_4		80
盐酸 HCL	<31 37	110 71	亚磷酸 HPO_3		100
			氢氰酸 HPN		100
磷酸 H_3PO_4	<85 ≥85	100 93	亚硫酸 H_2SO_3	<60 70	100 50
氢氟酸 HF	10 30	100 70	亚硝酸 HNO_2	<10	25
氢溴酸 HBr	<40 50	100 70	次氯酸 HClO	<20	50
			醋酸 CH_3COOH	10～100	104～25
碳酸 H_2CO_3		104	甲酸 COCH	<10 >10	66 25

续表 6.3-21

介质	浓度/%	温度/℃	介质	浓度/%	温度/℃
草酸 $(COCH)_2$		100	氢氧化镁 $Mg(OH)_2$		100
柠檬酸 C_6H_{807}		100	氢氧化钡 $Ba(OH)_2$		60
苯甲酸 $C_6H_8O_7$		100	氢氧化铝 $Al(OH)_3$		60
苯磺酸 $SC_6H_6O_3$		100	氯酸钠 $NaClO_3$		99
水杨酸 H_6C_{703}		25	次氯酸钠 $NaClO$	10	66
氢氧化钠 $NaOH$	5～50	93～25	氯化钠 $NaCl$		100
氢氧化钾 KOH	10 25	60 25	碳酸氢钠 $NaHCO_3$		80
			铬酸钠 $Na_2CrO_4\,10H_2O$		100
氢氧化铵 NH_4OH	＜29 30～50	100 40	硫酸钾 K_2SO_4		100
氢氧化钙 $Ca(OH)_2$		100	磷酸钾 K_3PO_4		100

(2) 乙烯基酯复合材料的耐腐蚀性能

乙烯基酯树脂在分子中引入酚醛、环氧结构，具有优越的耐高温和耐腐蚀性能，同时保留了聚酯树脂固化温度低、成形方便的特点，广泛地用于化工防腐制品。乙烯基酯玻璃钢的耐腐蚀性能见表 6.3-22。

表 6.3-22　乙烯基酯玻璃钢的耐腐蚀性能

介质	浓度/%	温度/℃	介质	浓度/%	温度/℃
铬酸	20	65	硫酸铜		120
柠檬酸		100	环己铜		65
甲酸	10	80	乙二醇		90
硫酸	≤50	99	甲醛		65
	50～70	80	汽油	80	65
	75	49	氢氧化钠	10	65
盐酸	37	80		25	82
硝酸	5	80		50	90
氟硅酸	10	20	次氯酸钠	5～15	82
磷酸	50	40	硫酸钠		100
磷酸		100	甲苯	100	49
次氯酸	10	82		20～37	82
	20	65	双氧水	≤30	65
氢氟酸	10	65	二氧化碳	20	85
	20	38	湿氯气	常压	65
海水		100			

(3) 环氧树脂基复合材料的耐腐蚀性能

环氧树脂具有优良的力学性能、耐热性和耐腐蚀性能，根据使用要求可采用常温固化和高温固化方式，常温固化耐热性差，其耐腐蚀性见表 6.3-23。

表 6.3-23　环氧玻璃钢的耐腐蚀性能

介质	浓度/%	温度/℃	介质	浓度/%	温度/℃
硫酸	＜20 20～70 70～75	66 40 25	砷酸		90
硝酸	＜10	25	亚砷酸		90
盐酸	＜20 20～37	90 66	次氯酸		90
磷酸	＜85	90	氟硼酸		90
氢氟酸[①]		66	氢氧化钠	10～30 30～50	90 40
氢溴酸	＜20 50	90 66	氢氧化钾	10～30 30～50	90 40
硼酸		90	氢氧化铵	＜10 20～30	100 66
铬酸	＜10 10～30	40 25	氢氧化钙		100
溴酸		66	氢氧化铝		90
碳酸		90	氢氧化钡		90
癸酸		66	氢氧化钾		90
氢氰酸		66	氢氧化镁		120
亚硫酸	＜10 ＞10	90 40	氯化铵		25
			硫酸铵		90
氟硅酸	10～30	40	硝酸铵		120
醋酸	＜50 ＞50	66 40	硫酸钠		90
甲酸		66	硝酸钠		120
硅酸		90	磷酸钾		90

① 加有硅酸盐填料的品种不适用。

(4) 酚醛树脂基复合材料的耐腐蚀性能

酚醛树脂具有良好的耐热性、耐酸性，但不耐浓硫酸和浓硝酸，耐碱性不如环氧树脂，工艺性差。酚醛玻璃钢的耐磨蚀性能见表 6.3-24。

表 6.3-24　酚醛玻璃钢的耐腐蚀性能

介质	浓度/%	温度/℃		介质	浓度/%	温度/℃	
		25	95			25	95
硫酸	50	√	√	苯	—	√	√
	70	√	×	四氯化碳	—	√	√
	93	√	×	氯仿	—	√	√
硝酸	5	√	×	醋酸乙酯	—	√	√
盐酸	—	√	√	氯乙烯	—	√	√
醋酸	10	√	√	甲醛	37	√	√
铬酸	50	○	×	苯酚	5	√	√
甲酸	90	√	√	三氯乙烯	—	√	√
丙酮	—	√	√	混酸	—	×	×
甲醇	—	×	×	$(H_2SO_4/HNO_3=57/28)$			
苯胺	—	√	√				

续表 6.3-24

介质	浓度/%	温度/℃		介质	浓度/%	温度/℃	
		25	95			25	95
氢氧化钠	10	×	×	氯化镍 硝酸镍 硫酸镍	—	√	√
氢氧化钠	30	×	×	氯化锌 硝酸锌 硫酸锌	—	√	√
氢氧化钠	50	×	×	氯化钙 硝酸钙 硫酸钙	—	√	√
氢氧化钠	—	×	×	氯化镁 硝酸镁 硫酸镁	—	√	√
硫酸铝	—	√	√				
氯化铵 硝酸铵 硫酸铵	—	√	√				
氯化铜 硝酸铜 硫酸铜	—	√	√				
氯化铁 硝酸铁 硫酸铁	—	√	√				

(5) 其他树脂基复合材料的耐腐蚀性能

在化工防腐领域，呋喃树脂复合材料也是经常选用的材料，其特点是耐强酸、强碱，耐热性高，但工艺性差，其有关性能见表 6.3-25。增强纤维除常用玻璃纤维外，碳纤维耐介质腐蚀性优良，芳纶纤维由于分子结构中含有苯环，环内电子的共轭作用，其化学性质稳定，耐介质腐蚀性良好，除强碱和强酸外，它几乎不受有机溶和油类的影响，有关性能见表 6.3-26。

表 6.3-25 呋喃玻璃钢的耐腐蚀性能

介质	浓度/%	温度/℃		介质	浓度/%	温度/℃	
		25	95			25	95
氯化钾 硝酸钾 硫酸钾	—	√	√	(H_2SO_4/ HNO_3 = 57/28)			
氯化钠 硝酸钠 硫酸钠	—	√	√	氢氧化钠	10	√	√
干氯气	—	√	○	氢氧化钠	30	√	√
湿氯气	—	√	√	氢氧化钠	50	√	√
二氧化硫 (干)	—	√	√	氢氧化铵	—	√	√
二氧化硫 (湿)	—	√	√	硫酸铝	—	√	√
丙酮	—	√	√	氯化铵 硝酸铵 硫酸铵	—	√	√
甲醇	—	×	×	氯化铜 硝酸铜 硫酸铜	—	√	√
苯胺	—	√	√	氯化铁 硝酸铁 硫酸铁	—	√	√
苯	—	√	√	氯化镍 硝酸镍 硫酸镍	—	√	√
四氯化碳	—	√	√	氯化锌 硝酸锌 硫酸锌	—	√	√
氯仿	—	√	√	氯化钙 硝酸钙 硫酸钙	—	√	√
醋酸乙酯	—	√	√	氯化镁 硝酸镁 硫酸镁	—	√	√
氯乙烯	—	√	√				
甲醛	37	√	√				
苯酚	5	√	√				
三氯乙烯	—	√	√				
湿酸	—	×	×				

表 6.3-26 芳纶纤维在各种介质的耐腐蚀性能

介质	浓度/%	温度/℃	时间/h	强度保留率/%	
				Kevlar - 29	Kevlar - 49
醋酸	99.7	21	24	—	100
盐酸	37	21	100	28	37
盐酸	37	21	1 000	12	19
氢氟酸	10	21	100	90	94
硝酸	10	21	100	21	23
硫酸	10	21	100	91	88
硫酸	10	21	1 000	41	69
氢氧化钠	10	21	1 000	26	47
氢氧化铵	28	21	1 000	91	93
丙酮	100	21	1 000	97	99
乙醇	100	21	1 000	99	100
三氯乙烯	100	21	24	—	98.5
甲乙酮	100	21	24	—	100
变压器油	100	60	500	95.4	100
煤油	100	60	500	90.1	100
自来水	100	100	100	100	98
海水	100	—	8 760	98.5	98.5
过热水	100	138	40	90.7	—
饱和蒸汽	100	150	48	72	—
氟利昂 22	100	60	500	100	96.4

5 老化性能及检测

复合材料的老化性是指材料处于自然环境或库存条件，由阳光、雨水、潮湿、温度等变化而使复合材料的性能发生的变化。复合材料耐老化性能是评价复合材料长期使用性能的重要指标。

5.1 老化性能检测

复合材料老化性能检测试验方法分为自然老化试验方法和加速老化性能试验方法，自然老化方法性能真实，但时间长，受地域限制。加速老化能够缩短试验时间，但需要较多的试验数据进行数据处理和数学模拟，数据的准确性不如自然老化试验直接获得，两类试验方法各有一定的局限性，工程上注意掌握。

(1) 玻璃纤维增强塑料大气暴露试验方法

玻璃纤维增强塑料大气暴露试验方法适用于评定在无外加应力状态下大气暴露对玻璃纤维增强塑料的外观、物理或力学性能的影响。大气暴露试验用的暴露件可直接用试样、试样板或实物。每组暴露件不少于5个，暴露件在暴露试验前，应按性能要求取样，在标准环境下测定初始性能，然后按投放年限，对比组数等要求，确定投放量。暴露件应固定在暴露架上，暴露架离屋面高度为 0.8 m，架面与水平的倾角为 45°± 1°。暴露件与暴露架之间用绝缘材料隔离。暴露件的检测期龄一般不少于 5 年，按下列期龄（年）取样：0.5，1，2，3，5，7，10……。暴露到规定期龄后，对暴露件进行外观检查，并加工成符合要求的试件。性能保留率按式

(6.3-47) 计算

$$R_i = \frac{\overline{X_i}}{\overline{X_0}} \times 100\% \tag{6.3-47}$$

式中，R_i 为暴露 i 期龄后性能保留率，%；$\overline{X_0}$ 为试样的初始性能算术平均值；X_i 为暴露 i 期龄后每组试样性能算术平均值。

(2) 玻璃纤维增强塑料湿热试验方法

玻璃纤维增强塑料湿热试验方法适用于评定玻璃纤维增强塑料在恒定或交变湿热条件下的使用性和贮存性。试样尺寸应符合相应的标准规定，每组试样不少于5个。恒温恒湿箱温度变化范围应在 (25±2) ～ (60±2)℃之间，升温阶段，相对湿度应保持在 (93±3)%，降温期间相对湿度保持在 80%～96%。以 24 h 为一试验周期，试验周期一般应从下列周期数中选取 1，2，6，14，21，28。试样从恒温恒湿箱中取出，要放在密闭的容器中冷却到室温后进行测试，力学性能保留率按式 (6.3-48) 计算。

$$R_i = \frac{\overline{X_i}}{\overline{X_0}} \times 100 \tag{6.3-48}$$

式中，R_i 为经 i 试验周期后力学性能保留率，%；$\overline{X_0}$ 为试样初始力学性能算术平均值；$\overline{X_i}$ 为经 i 试验周期后每组试样力学性能算术平均值。

(3) 玻璃纤维增强塑料耐水性试验方法

玻璃纤维增强塑料耐水性试验方法适用于评定水对玻璃纤维增强塑料力学性能的影响，适用于测定玻璃纤维增强塑料的湿态极限弯曲强度。用于测定耐水性的试样应符合相应力学性能试验方法要求，每组试样不少于5个。浸泡试样的介质为蒸馏水，水温为 23℃±2℃，采用恒温水浴浸泡试样，也可采用实际使用的水浸泡。耐水性试验时间为30天，测定极限弯曲强度时，试验周期为14天，每周期取一组试样进行测试，直至弯曲强度随时间变化率趋近零时结束，试样板水浸泡的检测期龄一般不少于5年，可按下列期龄（年）取样：0.5，1，2，3，5，7，10，……。耐水性用力学性能保留率表示，按式 (6.3-49) 计算。

$$R_i = \frac{\overline{X_i}}{\overline{X_0}} \times 100 \tag{6.3-49}$$

式中，R_i 为经 i 试验期龄后力学耐水性能保留率，%；$\overline{X_0}$ 为初始力学性能算术平均值；$\overline{X_i}$ 为经 i 期龄后每组浸泡件力学性能算术平均值。

试样的湿态极限弯曲强度按式 (6.3-50) 检验后确定。当 $t \leq t_{0.05}$

$$t = \frac{\overline{X_1} - \overline{X_2}}{\sqrt{\frac{(n_1-1)S_1^2 + (n_2-1)S_2^2}{N}}\sqrt{\frac{1}{n_1}+\frac{1}{n_2}}} \tag{6.3-50}$$

式中，t 为检验计算值；$\overline{X_1}$、$\overline{X_2}$ 分别为前一次与后一次的试样性能平均值；S_1、S_2 分别为前一次与后一次的试样性能标准差；n_1、n_2 分别为前一次与后一次的试样数量；$N = n_1 + n_2 - 2$。

即显著性水平为5%，t 检验理论值可从 t 分布表中查出，此时的性能值即为湿态极限性能。

(4) 玻璃纤维增强塑料耐水性加速试验方法

玻璃纤维增强塑料耐水性加速试验方法用于评定玻璃纤维增强塑料在水介质条件下的使用性，筛选原材料。用于耐水性加速试验试样的尺寸应符合相应的力学性能试样方法要求，每组试样不少于5个。浸泡试样用蒸馏水或去离子水，水的电阻不得小于 500 Ω·m。试样应采用 80℃±2℃的水浸泡。耐温性较好的材料可采用 95℃±2℃水或沸水浸泡，耐温性较差的材料可采用 60℃±2℃水浸泡。试样浸泡以 24 h 为一个周期，环氧树脂、酚醛树脂基复合材料周期数为 1，2，6。聚酯树脂复合材料周期数为 1/3，1/2，1，2，3，6。达到规定的试验周期后，检查外观状况。相应力学性能保留率按式 (6.3-48) 计算。

5.2 复合材料的老化性能

复合材料的老化性能是设计人员十分关心的技术指标，复合材料耐老化性能的影响因素很多，老化机理也比较复杂，理论上很难定量表述。随着复合材料的发展，人们对复合材料在自然暴晒和加速老化条件下进行了大量研究工作，积累了许多试验数据（表 6.3-27～表 6.3-32），可供设计参考使用。

表 6.3-27 玻璃钢板材大气暴晒弯曲强度保留值

%

组成形式	期龄/a	哈尔滨	兰州	秦皇岛	成都	上海	广州
634 环氧/邻苯酸酐 0.2 无碱布 手糊 加温固化	初始值/MPa	330.3	355.0	337.3	333.4	308.5	317.1
	1	90	93	93	95	101	95
	2	106	87	91	97	100	93
	3	104	92	93	101	103	95
	8	94	—	86	—	—	—
634 环氧/苯胺甲醛酸酐 0.2 无碱布 手糊 加温固化	初始值/MPa	294.5	330.5	297.1	328.9	284.9	291.5
	1	94	83	98	94	103	93
	2	106	91	96	94	98	89
	3	101	89	97	93	106	85
	8	96	—	84	—	—	—
004 聚酯过氧化苯甲醛 0.1 无碱布 手糊 加温固化	初始值/MPa	292.2	293.2	316.8	279.5	259.4	249.3
	1	88	105	64	71	61	54
	2	109	96	64	77	65	60
	3	107	108	65	97	91	73
	8	111	—	69	—	—	—
604 聚酯过氧化甲乙酮 0.1 无碱布 手糊 加温固化	初始值/MPa	302.4	266.7	265.8	270.7	227.3	190.6
	1	87	123	85	100	90	102
	2	92	108	85	88	91	92
	3	98	112	103	87	86	89
	8	92	—	—	—	—	—
616 酚醛 0.2 无碱布 热压成形	初始值/MPa	221.2	176.5	22.6	177.5	172.8	199.4
	1	101	116	81	102	113	94
	2	97	105	86	99	113	93
	3	98	108	86	120	109	85
	8	96	—	92	—	—	—
003 聚酯过氧化苯甲酰 0.1 无碱布 手糊 加温固化	0.5	130	115			92	113
	1	132	108			98	70
	1.5	108	119			80	61
	2	100	95			53	55
	2.5	95	116			67	54
	3	98	99			49	35

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

表 6.3-28 玻璃钢在水中浸泡后力学性能的变化

基体树脂品种	受力形式	期龄/a						
		0	0.5	1	1.5	2.0	2.5	3
		性能保留率/%						
环氧 634（邻苯二甲酸酐固化）手糊	拉伸	100	89	80	92	83	80	84
	压缩	100	93	49	47	43	42	37
	弯曲	100	75	60	57	60	59	55
	冲击	100	108	118	164	158	182	144
004 聚酯 手糊	拉伸	100	80	70	93	88	98	68
	压缩	100	87	39	66	71	63	74
	弯曲	100	74	30	40	46	53	47
	冲击	100	100	201	186	129	173	143
616 酚醛 热压	拉伸	100	68	73	101	95	61	94
	压缩	100	124	121	123	140	120	149
	弯曲	100	104	100	87	102	91	106
	冲击	100	114	106	102	106	127	109

表 6.3-29 高强玻璃纤维/环氧单向复合材料库存老化性能

项目		原始值	哈尔滨市					广州市				
			1	3	5	7	9	1	3	5	7	9
0°拉伸	强度/MPa	1 398.8	1 233.2	1 202.9	1 144.5	1 109	1 176.5	1 184.9	1 175.2	912.4	916.8	10 072.3
	保留率/%		88	86	82	79	84	85	84	65	66	72
0°拉伸	模量/GPa	49.2	47.6	47.1	44.6	46.4	45.2	48.9	39.2	44.9	44.4	42.3
	保留率/%		97	96	91	94	92	99	80	91	90	86
90°拉伸	强度/MPa	20.2	25.0	26.7	20.5	20.8	20.4	13.3	23.9	15.9	9.9	16.8
	保留率/%		124	132	101	102	100	66	118	79	49	83
90°拉伸	模量/GPa	13.6	15.2	13.5	11.0	11.9	12.4	11.7	11.3	10.3	10.0	10.8
	保留率/%		112	99	81	87	92	86	83	76	73	80
45°拉伸	强度/MPa	19.5	20.0	24.6	21.5	28.3	26.7	10.4	26.7	15.8	13.0	15.3
	保留率/%		102	126	110	145	137	53	137	81	67	79
45°拉伸	模量/GPa	5.1	5.7	6.0	3.9	4.0	4.3	5.1	6.1	4.3	3.8	3.6
	保留率/%		112	118	76	78	84	100	120	84	74	70
弯曲	强度/MPa	1 410	1 130.9	1 231.0	1 279.3	1 264.2	1 210.6	1 082.5	1 418.3	1 181.7	1 054.6	1 084.5
	保留率/%		80	87	91	90	86	77	100	84	75	77
弯曲	模量/GPa	44.5	42.4	42.6	38.5	37.8	36.5	42.5	44.9	35.7	30.6	31.2
	保留率/%		95	96	86	85	82	95	101	80	69	70
剪切	强度/MPa	67.4	59.2	74.4	63.1	63.8	63.5	53.0	69.4	59.0	52.6	53.6
	保留率/%		88	110	93	94	94	78	103	87	78	80

表 6.3-30 碳/环氧单向复合材料库存老化性能

项 目		原始值	哈尔滨市					广州市				
			1	3	5	7	9	1	3	5	7	9
0°拉伸	强度/MPa	1 131.8	898.5	993.0	915.3	769.9	905.4	860.7	902.9	933.8	933.2	916.8
	保留率/%		79	88	81	68	80	76	97	83	82	81
0°拉伸	模量/GPa	103.8	100.4	92.8	97.8	86.2	85.3	94.3	95.3	90.5	92.4	91.3
	保留率/%		97	89	95	83	82	91	92	87	90	88

续表 6.3-30

项　目		原始值	哈尔滨市					广州市				
			1	3	5	7	9	1	3	5	7	9
90°拉伸	强度/MPa	13.7	12.9	13.5	14.6	15.2	14.5	13.9	13.0	10.8	10.3	10.6
	保留率/%		94	98	107	110	106	101	95	79	75	77
90°拉伸	模量/GPa	7.7	7.2	7.8		7.8	7.6	7.3	8.0	7.7	6.7	6.5
	保留率/%		94	101		101	99	95	104	100	87	84
45°拉伸	强度/MPa	12.4	10.9	12.6	9.5	13.7	11.6	10.5	13.8	7.8	7.3	8.2
	保留率/%		88	102	77	110	94	85	110	63	59	66
45°拉伸	模量/GPa	4.5	4.2	4.2	3.5	5.1	4.6	4.1	4.8	3.8	3.0	3.9
	保留率/%		93	93	78	113	100	91	107	84	67	87
弯曲	强度/MPa	1 480	1 280.2	1 436.9	1 404.7	1 398.5	1 388.9	1 183.1	1 333.4	1 315.5	1 304.8	1 320.0
	保留率/%		87	97	95	94	94	80	90	89	88	89
弯曲	模量/GPa	97.8	88.5	92.4	98.0	94.2	93.6	74.0	82.2	95.9	93.7	94.2
	保留率/%		91	94	100	96	96	76	84	98	96	96
剪切	强度/MPa	63.8	54.3	58.2	51.5	50.2	51.8	49.5	50.3	48.5	50.9	49.6
	保留率/%		85	91	81	78	81	76	79	76	80	78

表 6.3-31　高强玻璃纤维/环氧单向板加速湿热老化性能

期龄	0°拉伸		弯曲				剪切	
	强度/MPa	保留率/%	强度/MPa	保留率/%	模量/GPa	保留率/%	强度/MPa	保留率/%
原始	1 373.4		1 325.5		43.7		71.2	
一天	1 304.7	95	1 183.5	89	39.9	91	65.9	92
二天	1 309.5	95						
六天	1 344.6	98	1 052.4	79	35.8	82	57.0	83
十四天	1 227.4	89	1 023.4	77	39.0	89	43.9	61
二十一天	1 231.4	90	1 087.2	82	39.0	89	43.4	61
二十八天	1 081.2	79	1 074.7	81			39.4	55
三十八天			1 069.0	80			383.3	54

表 6.3-32　碳/环氧单向板加速湿热老化性能

期龄	0°拉伸		弯曲				剪切	
	强度/MPa	保留率/%	强度/MPa	保留率/%	模量/GPa	保留率/%	强度/MPa	保留率/%
原始	1 100.2		1 223.7		87.4		61.4	
一天	1 053.3	96	1 113.4	91	79.1	91	53.6	87
二天	1 103.6	100	1 133.5	93	85.1	97	50.9	83
六天	1 209.1	110	1 107.0	90	81.9	94	52.7	86
十四天	1 071.9	97	1 058.2	86	87.0	100	54.3	88
二十一天	1 133.3	103	1 005.8	82	76.5	88	53.0	86
二十八天	1 041.4	95	1 096.8	90	77.6	89	52.5	86

注：1. 试验条件：$T=60℃\pm2℃$，$RH=(95\pm2)\%$。
　　2. 含胶量为 43.5%，固化度 93.5%。

6　其他性能及检测

复合材料除具有较高的比强度、优良的耐化学腐蚀性能、低的热导率和优良的电绝缘性能外，还具有良好的阻燃性能、透光性能和耐磨损性能，在建筑和运动器械方面得到广泛应用。了解和掌握复合材料的阻燃性、透光性和摩擦性能，对于充分利用复合材料特点解决工程中的实际问题是十分必要的。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

6.1 其他性能检测

复合材料的阻燃性、透光性和摩擦性能是复合材料在实际工程应用中经常遇到的问题，复合材料的阻燃性和透光性测试方法已经建立了相应的国家标准，摩擦性能一般参照塑料的摩擦因数试验方法。

(1) 纤维增强塑料燃烧性能试验方法

纤维增强塑料燃烧性能试验方法适用于测定玻璃纤维增强塑料持续燃烧所必需的最低氧浓度。规定试样长度为 70～150 mm，宽度为（6.5±0.5）mm，厚度为（3±0.5）mm，每组试样不少于5个。试样中树脂含量最大值与最小值之差应不大于4%，固化度应大于80%。氧指数试验装置如图6.3-36所示。

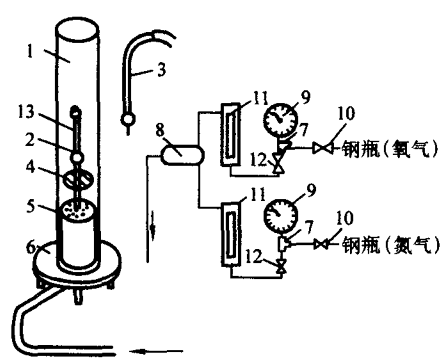


图 6.3-36 氧指数试验装置示意图
1—燃烧筒；2—试样夹；3—点火器；4-金属网；
5—放玻璃珠的筒；6—底座；7—三通；8—气体混合器；
9—压力表；10—稳压阀；11—转子流量计；12—调节阀；13—试样

将试样垂直安装在试样夹上，试样的上端至筒顶的距离不小于100 mm。点火器的火焰长度为15～25 mm。调节流量阀门，使流入燃烧筒的氧、氮混合气体达到要求的氧浓度，并保证燃烧筒中气体的流动速度为（4±1）cm/s。让燃烧筒通过30 s气体后，在试样上端点火，当试样上端点燃后，撤走火源，马上记录时间和燃烧情况，测得试样持续燃烧时间为3 min以上的最低氧浓度，氧指数按式（6.3-51）计算。

$$\mathrm{O.I}=\frac{[\mathrm{O_2}]}{[\mathrm{O_2}]+[\mathrm{N_2}]}\times 100 \qquad (6.3\text{-}51)$$

式中，O.I为氧指数，%；$[O_2]$ 为氧气的流量，L/min；$[N_2]$ 为氮气的流量，L/min。

(2) 玻璃纤维增强塑料透光率试验方法

玻璃纤维增强塑料透光率是透过试样的光通量与垂直入射到试样上的光通量之比。试样尺寸规定为 40 mm×40 mm 或 ϕ40 mm 的平板，厚度为试样原厚，每组试样不少于三个。其测试原理见图6.3-37。光源为标准 *A* 光源。光接收器应加

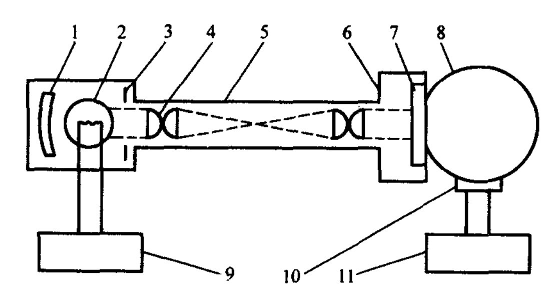


图 6.3-37 积分球式透光率测试仪原理图
1—反光镜；2—光源；3—光栅；4—透镜；5—平行光管；
6—试样室；7—试样；8—积分球；9—显示仪器；
10—光接收器（附 V_λ 滤光片）；11—稳压电源

V_λ 滤光片，仪器透光率试验的准确度数值不大于±2%。试验时调整仪器，将试样固定在试样架上，放入光路，并使试样紧贴积分球的入光孔壁，读取仪表的指示值，即为试样的透光率。

(3) 塑料的摩擦因数试验方法

复合材料摩擦因数试验方法可参照块状和片状塑料动摩擦因数试验标准的试验方法：摩擦试验机的速度和正压力均可调节，试验机的速度范围为 0.10～3.00 m/s，如图6.3-38所示。试样形式见图6.3-39，对于硬质固定试样，试样直径为（20.0±0.1）mm，厚度为（2.0±0.1）mm，试样质量（5.0±0.01）g，若试样小于（5.0±0.01）g，则应采用精加工的垫圈补偿。对于硬质运动试样，试样直径为（100.0±0.1）mm，试样的最小厚度应保证与固定试样的线接触长度为2.0 mm，一般厚度2.54～3.18 mm为宜。固定试样用于测定不同速度下的动摩擦因数，运动试样用于定速下测定不同时间的摩擦因数。实验时按照试验机的操作要求调整水平，安装好固定试样和运动试样，调节试验正压力一般为0.5 N，根据试验材料不同及正压力大小选择摆矩。为了测定摩擦因数与速度的函数关系，按照九级速度级差进行读数（0.25，0.50，1.0，2.0，3.0，2.0，1.0，0.5，0.25 m/s），为了减小试样磨耗作用影响，限制试验时间为1.5 min。为了测定摩擦因数与时间函数关系，选择某一固定速度，每隔30 s连续读数，直到读数趋于某一定值，为了便于进行材料比较，一般选用1.0 m/s的标准速度。摩擦因数按式（6.3-52）计算。复合材料的磨损量也是人们较为关心的参数，它是将被测材料在一定压力下磨于砂面，走过一定行程，测量材料体积损失，以此来表示材料的磨耗性能。

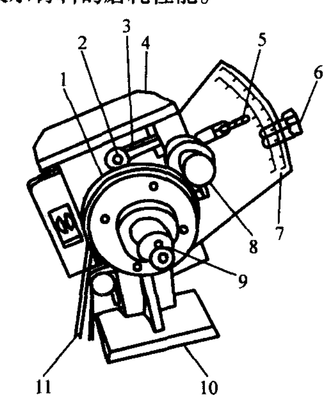


图 6.3-38 摩擦试验机
1—运动试样；2—固定试样；3—枢臂；
4—摆；5—正压力校正用槽口（挂标准砝码）；
6—指针；7—标尺；8—正压力调节钮；
9—快速松脱操作螺帽；10—底座；11—驱动皮带

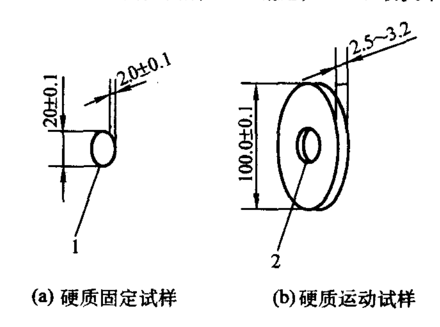


图 6.3-39 试样类型
1—与安装螺钉紧配合；2—与安装轴同心且紧配合

$$\mu = M\sin\theta/0.05n \quad (6.3\text{-}52)$$

式中，μ 为摩擦因数；M 为仪器最大摆矩，N·m；n 为正压力，N；θ 为摆的位移角度，(°)。

6.2　复合材料的燃烧性、透光性和摩擦因数

复合材料的燃烧性、透光性和摩擦因数差别很大，为了获得某方面的特殊性能，一般选用具有一定特性的基体树脂、与之相匹配的纤维和助剂，使之满足使用要求。复合材料的燃烧性、透光性和摩擦性方面的性能数据大都是在某一特定条件下测得的结果，注意了解和掌握。表 6.3-33 ~ 表 6.3-36 的数据，仅供参考。

表 6.3-33　复合材料的阻燃性

项　目	阻燃聚酯 SMC	阻燃聚酯 BMC	普通聚酯手糊玻璃钢	阻燃聚酯手糊玻璃钢	透光阻燃玻璃钢	聚酯波纹板
氧指数/%	35	35	22	35	33	30
耐燃性	FV - 0	FV - 0		FV - 1		
项　目	拉挤玻璃钢门窗	手糊酚醛玻璃钢	酚醛 SMC	普通聚酯 SMC	普通环氧玻璃钢	阻燃环氧玻璃钢
氧指数/%	34	80	60	23	24	32.7
耐燃性						

表 6.3-34　玻璃钢聚酯波纹板透光率与厚度关系

厚度/mm	0.5	0.7	0.8	0.9	1.0	1.2	1.5	1.6	2.0	2.5
透光率/%	82	82	80	80	80	77	75	75	64	60

表 6.3-35　复合材料的透光性能

项　目	透光玻璃钢	透光阻燃玻璃钢	玻璃纤维增强聚丙烯酸酯	机制透光阻燃玻璃钢板	双面覆盖防老化膜的透明玻璃钢板
透光率/%	85	82	90	88	86.5
厚度/mm	0.7	0.7	0.7	1	0.7

表 6.3-36　复合材料的耐摩擦性能

项　目	温度/℃	玻璃纤维/酚醛	E 玻璃纤维/酚醛	高强玻璃纤维/环氧	碳布/环氧	尼龙 - 6 环氧树脂/玻璃纤维	尼龙 - 6 环氧树脂/碳纤维
摩擦因数	100 150 200 250	0.50 0.51 0.48 0.44	0.47 0.51 0.51 0.46	0.18 ~ 0.19	0.1 ~ 0.12	0.23	0.13
磨损率	100 150 200 250	0.01 0.09 0.13 0.17	0.08 0.06 0.14 0.18			50	25

编写：陈　辉（哈尔滨玻璃钢研究院）

第4章　工业聚合物基复合材料的最新发展与发展方向

1　工业聚合物基复合材料的发展现状

工业聚合物基复合材料是复合材料的主体，经过半个多世纪的发展，技术已日臻成熟，目前已形成了一个较完善的工业体系。其产品在交通运输、建筑、防腐、船舶、电子电器等各个工业部门得到广泛应用。

2002年全球工业聚合物基复合材料的产量约为450～460万吨，其中北美、欧洲和亚洲是三个最大生产和应用地区，主要的应用市场是建筑、交通、电子电器及消耗品等。

在过去的20世纪90年代（1991～1998），全球聚合物基复合材料平均年增长率为5.6%，几乎是工业化国家年GDP的两倍。

在工业聚合物基复合材料中，以玻璃纤维为增强材料的复合材料（GFRP）是市场应用的主体，2002年全球玻璃纤维增强材料的用量达220万吨。其中北美占33%，欧洲占32%，亚洲占30%，南美洲占3%，其他地区占2%。

近年来，以碳纤维为代表的高性能纤维（CF、KF等）增强聚合物基复合材料在工业领域的应用越来越广泛，并呈快速发展之势，已成为工业聚合物基复合材料的一个重要组成部分和新的增长点。

预计2002年到2006年全球的聚合物基复合材料的年平均增长率在5%以上，其中亚太地区的增长率可达7%。

工业聚合物基复合材料在世界各地发展的程度不仅与该地区的经济状况有关，而且与该地区复合材料应用的成熟程度有关。北美洲特别是美国，是全球工业聚合物基复合材料最大的生产国和最大的市场，2002年的产量达190万吨，约占全球产量近一半。据美国CFA（复合材料制造商协会）统计，目前美国有聚合物基复合材料生产线13 000条，雇员23.6万人。在聚合物基复合材料产品中，约90%以上是采用玻璃纤维作增强材料，约75%用的是不饱和聚酯树脂或其他热固性树脂，25%是热塑性树脂。美国聚合物基复合材料市场规模最大和发展最快的是运输、建筑、防腐蚀领域，海洋、电子电器及休闲领域也具有相当的发展规模。美国近几年聚合物基复合材料产量见表6.4-1。

表6.4-1　美国近几年聚合物基复合材料产量

应用	1997年	1998年	1999年	2001年
	产量/万吨	产量/万吨	产量/万吨	产量/万吨
陆地运输	49.3	51.3	54.8	48.9
建筑	31.5	33.8	34.5	30.4
耐腐蚀	17.8	19.1	19.1	18.3
船舶	16.0	16.4	18.2	15.0
电器/电子	19.7	16.2	17.0	14.9
休闲/消费	9.5	10.1	11.0	9.9
家电/商务机器	8.3	8.9	9.3	8.5
航空/航天	1.1	1.0	1.0	1.0
其他	5.0	5.3	5.5	4.8
合计	153.6	162.0	170.6	151.7

欧洲为世界又一个大的工业聚合物基复合材料生产地区和消费市场，1991～1998年间年平均增长率为4.7%，在此期间的1993年和1996年出现一个发展低谷，自1997年后至今整个欧洲工业聚合物基复合材料市场保持着相对稳定的增长势头，以1998年为例，欧洲各国在工业聚合物基复合材料市场上所占份额大致为：德国、奥地利占33%；意大利占19%；法国占14%；比利时、荷兰、卢森堡占13%；英国占9%；西班牙、葡萄牙占8%；瑞典、挪威、丹麦和芬兰占4%。

亚洲－太平洋地区的工业聚合物基复合材料市场是全球最具发展潜力的市场。分析家认为亚太地区工业聚合物基复合材料将会在较长的时期内继续增长，2000～2006年年增长率可达7%。

日本一直是该地区工业聚合物基复合材料生产大国，尽管受日本经济的影响，1998年和1999年复合材料的产量略低于1997年的产量，但总产量均高于60万吨的水平。人均占有量高于该地区大多数其他国家达到5.29 kg左右（我国人均复合材料占有量仅为0.22 kg）。日本近几年工业聚合物基复合材料发展情况见表6.4-2。

表6.4-2　日本近几年工业聚合物基复合材料发展情况

应用	1997年	1998年	1999年	2000年	2001年	2002年
	产量/t	产量/t	产量/t	产量/t	产量/t	产量/t
建筑	48 200	45 400	47 900	53 500	50 900	49 800
浴缸	123 100	100 200	101 670	102 200	98 900	96 200
污水处理	94 800	74 600	76 160	65 300	61 300	55 100
船舶	23 000	18 900	16 690	15 400	12 300	11 300
陆地运输	23 500	23 200	23 960	23 100	22 400	21 200
罐/容器	41 400	35 800	33 190	32 300	30 600	28 400
工业设备	51 500	49 700	48 260	46 800	40 100	40 100
休闲/消费	44 300	38 200	36 150	34 900	32 900	31 400
其他	11 200	8 700	6 780	8 000	9 800	12 600
合计	461 000	394 700	390 760	381 500	359 200	344 500
聚酯玻璃钢	461 000	394 700	390 760	381 500	359 200	344 500
玻璃纤维增强热塑性塑料	268 000	253 800				
总计	729 000	648 500				

日本工业聚合物基复合材料生产线各种成形工艺所占比例见表6.4-3。

表6.4-3　日本工业聚合物基复合材料各种成形工艺比例构成

成形工艺	2000年	2001年
手糊	20.0	19.1
喷射	18.7	18.7
模压	43.0	45.4
其他压力成形	1.6	1.7
纤维缠绕	6.6	4.9
连续成形	4.8	5.6
其他	5.3	4.6

我国是亚太地区工业聚合物基复合材料生产大国之一，自1958年开始研制玻璃纤维增强聚合物基复合材料（玻璃钢）以来，到20世纪90年代初的30年期间，玻璃钢发展速

度异常缓慢，到了 90 年代初产量才达到 10 万吨左右的水平，但到 90 年代后期，也就是近 7～8 年来有了明显的增长。2002 年玻璃纤维增强热固性复合材料产量达 56 万吨，玻璃纤维增强热塑性复合材料的产量约 18 万吨，总产量已居全球第二位。表 6.4-4 是 1990～2002 年我国工业聚合物基复合材料的年产量。

表 6.4-4　我国近 10 年玻璃钢/复合材料的年产量（不含台湾省）　万吨

年代＼产品	玻璃纤维（GF）	不饱和聚酯（UP）	玻璃钢（FRP）
1990	8.68	4.5	9.5
1991	9.69	6	11
1992	12.08	8	13.3
1993	13.4	11	14.5
1994	15	13	15
1995	16	15	15
1996	17	16	17
1997	17.5	20	22
1998	18	25	25
1999	20	32	30
2000	21.5	45	48
2001	28.3	50	50
2002	36.9	58	56

中国热固性玻璃钢市场比例如表 6.4-5 所示。

表 6.4-5　中国热固性玻璃钢市场比例（不含台湾省）

应用	所占比例	应用	所占比例
建筑	40%	船艇	4%
管、罐、化工防腐	24%	工业器材	12%
陆上车辆与地面辅助设施	6%	其他	14%

目前我国大陆玻璃钢主要生产装备有：纤维缠绕定长管、夹砂管及卧式贮罐生产线 300 条；纤维缠绕连续管生产线 2 条；离心管道生产线 3 条；SMC、BMC 专用压机 200 台；拉挤成形生产线 200 条；树脂传递成形（RTM）100 台；喷射成形机 550 台；连续成形板材生产线 10 条；立式贮罐缠绕机 2 台。各种成形工艺所占比例如表 6.4-6 所示。

表 6.4-6　各种成形工艺所占比例

成形工艺	所占比例
手糊（含喷射）	65%
纤维缠绕	22%
SMC、BMC	10%
拉挤	2%
其他（连续成形板材、RTM）	1%

2　工业聚合物基复合材料技术的最新进展

在过去的 20 世纪的后 10 年，工业聚合物基复合材料从原材料到成形工艺技术，围绕降低成本、提高性能和功能、环保等主题开展了大量的研究工作，并取得了很多令人注目的新进展。

2.1　增强材料的新进展

（1）玻璃纤维

1）新的玻纤成分　玻纤在 E 成分基础上，更高性能的玻纤成分在逐步推广应用，而且努力在以更好性能成分的玻璃来代替 E 玻璃，这方面美国欧文斯科宁玻璃纤维公司（OCF）的工作最为突出，近几年相继发布提供新玻纤成分有 Zen Tron 高强、ECR 无硼耐化学侵蚀玻璃成分等。Zen Tron 是 OCF 的一种超高强玻璃纤维的商品名称，据称，该纤维的抗拉强度比传统的 E 玻璃纤维高 50%，比 S－2 高强纤维高 15%。用这种纤维制成的产品，其抗冲击强度比相应的碳纤维复合材料高 50%，同时，这种纤维还提高了复合材料的耐疲劳性。还有 Advantex 玻纤成分，它兼有 E 玻璃及 ECR 无硼成分在高强、电性能、化学稳定性等方面的综合性能，试图代替 E 玻纤成分。该公司还在实施双成分玻纤的工业化生产和应用。

MIRAFLEX 是 OCF 公司研制成功的一种新型柔性玻璃纤维，是该公司采用双组合技术，将两种不同化学成分的玻璃熔制而成的特种纤维。该产品具有无序的捻度，使其与普通的玻璃纤维相比，具有更强的柔软性，并有很大的弹性，能充塞及填充不规则形状的空间，其耐热性也远比其他合成纤维和人造纤维要高得多，在受热时不会排出任何气味，具有较强的阻燃性，优良的化学稳定性。更为可贵的是，它具有良好的加工性能，容易梳理，能与合成纤维及天然纤维混合加工，甚至还可以通过梳棉工艺制成无纺材料，以替代电子布，作覆铜板芯材，制成复合基覆铜板。

2）新的玻纤产品及织物

① 空气变形无捻粗纱是一种在特殊装置中，通过高压高速气流，使普通无捻粗纱毛圈变成空气变形无捻粗纱。它包含许多圈纱，因而许多纤维的方向垂直于无捻粗纱的长度方向。用这种无捻粗纱可以改变单向复合材料（如拉挤玻璃钢）的横向强度。

② TWINTEX 是法国圣戈班集团 VETROTEX 美国公司生产的玻纤增强热塑性塑料作为原材料产品的商品名，在拉制玻纤时，即将热塑性塑料（如 PP、PET、尼龙等）与玻纤复合。产品有无捻粗纱、无捻粗纱布（方格布）、平板和粒料 4 种形态。

③ OCF 公司研制成功一种适用于增强热塑性塑料的无捻粗纱。这种无捻粗纱在通过被覆模头时，纤维束能完全张开，使热塑料可以渗透到每根纤维之间。因此，纤维在以后注射成形时，可避免机械损伤，在最终产品中纤维分布均匀，不会显露出来，由于纤维较长，故最终产品的机械强度提高很多。采用不同的浸润剂成分，这种无捻粗纱可适用于尼龙、聚碳酸酯、缩醛及热塑性聚酯等树脂体系。

④ 多轴编织全厚度缝合预成形增强体是一种铺叠加缝纫技术的增强体，即是按预定方向铺设预成形体，用纤维将它们缝成一个整体，可明显提高复合材料抗冲击能力（见图 6.4-1）。

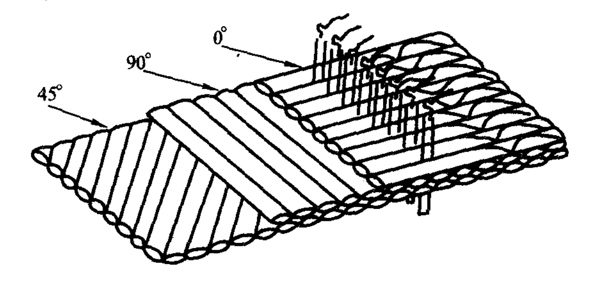


图 6.4-1　铺层加缝纫增强体

（2）碳纤维

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

1）大力发展大丝束碳纤维　世界上大部分的碳纤维生产公司多数生产 3 K 和 6 K 的碳纤维，12 K 通常是最大的丝束。而当前碳纤维的发展表明，大丝束碳纤维是碳纤维发展的方向。现在世界上碳纤维生产公司多致力于开发大丝束碳纤维，日本东丽公司正在开发 24 K 的碳纤维。美国卓尔泰克（ZOLTEK）公司生产的碳纤维均为 48 K 以上的大丝束碳纤维，像 PANEX33－0048 是 48 K 的碳纤维，PANEX33－0160 是 160 K 的大丝束碳纤维，而 PANEX33－0320 是 320 K 的大丝束碳纤维。该公司认为大丝束碳纤维并不影响在一般工业领域应用，而成本则可以大幅度降低。1997 年新增加的五条每条年产 450 t 的碳纤维生产线全部是生产 48 K 以上的大丝束碳纤维。

2）采用纺织用丙烯腈原丝　碳纤维的原丝一直是研制生产碳纤维的技术关键。日本东丽公司、日本东邦公司、美国赫各里斯公司都采用特种丙烯腈原丝来生产碳纤维，而且生产碳纤维用原丝的技术是绝密的，原丝技术不仅不转让，即使原丝本身也不出售。

美国卓尔泰克（ZOLTEK）公司近年来在碳纤维用的丙烯腈原丝的研究上取得了惊人的突破，他们成功地采用一般纺织工业用丙烯腈原丝来生产性能与 T300 相当的 PANEX33 碳纤维。1995 年 12 月，卓尔泰克公司收购了生产纺织工业用丙烯腈原丝的 Mag－ya Viscosa 公司，经过一段研究工作后，它已经掌握用一般纺织用的丙烯腈纤维作为生产碳纤维的原丝。一般纺织用的丙烯腈原丝价格是专用原丝的 1/4，因此碳纤维的价格可以大幅度下降。美国卓尔泰克公司可以通过采用一般纺织工业用的丙烯腈原丝来生产性能与 T300 相当的高性能碳纤维，而碳纤维的价格只有 T300 的 1/2 左右。这对碳纤维工业来说是一个创举，也是碳纤维生产技术取得新成就的一个里程碑。

（3）新型增强材料的开发

1）超高性能 PBO 高分子纤维　PBO（聚对二噁唑苯）是 1991 年商品化上市（商品名称为 ZYLON）的有机高分子纤维材料，是含有杂环芳香族的聚酰胺家族中最有发展前途的一个成员，其热稳定性、比抗拉模数以及比抗拉强度远优于现有的各种有机和无机纤维。PBO 的物理性能及力学性能见表 6.4-7 和表 6.4-8。

表 6.4-7　PBO 的热性能

热降解温度/℃	热分解产物		热稳定性		回潮率/%
	660℃	670℃	316℃下经 100 h	370℃下经 100 h	
650	CO_2 和 CO	HCI	质量保持率 100%	质量保持率 80%	1

表 6.4-8　PBO 与其他高性能纤维的性能比较

产品	断裂强度/N·tex⁻¹	模量/GPa	断裂伸长率/%	密度/g·cm⁻³	回潮率/%	LOI	裂解温度/℃
Zylon HM	3.7	280	2.5	1.56	0.6	68	650
Zylon AS	3.7	180	3.5	1.54	2	68	650
Kevlar49	1.95	109	2.4	1.45	4.5	29	550
HPPE Dyneema SK_{75}	3.5	105	3.8	0.97	0	—	T_m = 144～152
钢纤维	0.35	200	1.4	7.80	0	—	—
碳纤维	2.05	230	1.5	1.76	—	—	—
高模量聚酯	3.57	110	3.5	0.97	0	16.5	150
聚苯并咪唑（PBI）	0.28	5.6	30	1.40	1.5	41	550

由表 6.4-7 和表 6.4-8 可以看出，PBO 纤维具有 4 大超级特殊性能，即强度、模量、耐热性和抗燃性。如表 6.4-7 所示，PBO 的耐热性相当高，根据热质量分析所测得的在空气中的热解温度为 650℃，在 316℃下经 100 h 仍能保持其质量不变；PBO 无熔点，即使在高温下也不熔融，工作温度可达 330℃左右。PBO 的力学性能大体是 Kevlar49 的 1 倍。PBO 纤维的平织物经垂直法燃烧试验证实，它在接触火焰时不收缩，移去火焰后基本上无残焰，布料的柔软性基本不变，其性能尽管与无机纤维相近，但不脆，耐折性好，可用于制备短纤维、短切纤维、纺织丝、毡和纺织物等。

目前世界各地正开展以 PBO 纤维为增强材料的复合材料制造、结构、特性等方面的研究，如纤维处理方法与影响、纤维与不同基体之界面行为、复合材料破坏机理和各种应用特性等。PBO 被视为 21 世纪超高性能高分子纤维材料。

2）玄武岩连续纤维　玄武岩纤维是把天然玄武岩矿石粉碎后放进池窑中，经 1 450～1 500℃的高温熔融后，通过喷丝板拉制而成的纤维。玄武岩纤维与一般玻璃纤维相比，具有力学强度高、热导率低、耐温（在－260～700℃温度下，仍保持原性能不变）、耐酸碱、隔热、隔音、电绝缘、自身重量轻等优异性能。玄武岩纤维与玻璃纤维的性能比较见表 6.4-9。

表 6.4-9　玄武岩纤维与 E 玻璃纤维性能的对比

纤维类型	热性能			物理性能		
	使用温度/℃	烧结温度/℃	热导率/W·(m·K)⁻¹	单丝直径/μm	Tex/g·km⁻¹	密度/g·cm⁻³
玄武岩纤维丝束	－260～650	1 050	0.031～0.038	7～17	88～420	2.6～2.8
E 玻璃纤维	－60～450	600	0.034～0.04	6～17	22～480	2.54～2.6

纤维类型	物理性能	热处理后残留拉伸强度/%			电性能	
	弹性模量/GPa	20℃	400℃	500℃	电阻率/Ω·m	介电损耗角正切（在频率 1 MHz）
玄武岩纤维丝束	89.2～107.8	100	95	82	1×10^{12}	0.005
E 玻璃纤维	70.6	100	92	52	1×10^{11}	0.004 7

纤维类型	电性能	声学性能①	耐化学腐蚀稳定性能 粗纱在下列物质煮沸 3 h 条件下的质量损失/%		
	电容率（在频率 1 MHz）/F·m⁻¹	吸声系数	在水中	在 2mol/L NaOH 中	在 2mol/L HCl 中
玄武岩纤维丝束	2.2	0.9～0.99	1.6	2.75	2.2
E 玻璃纤维	2.3	0.8～0.93	6.2	6.00	38.9

① 该材料是由超细纤维制造，玄武岩丝束单丝直径为 13 μm。以上数据来自俄罗斯苏多格达玻璃纤维公司。

玄武岩纤维的生产过程无废气、废水、废渣排放，是一种低成本、高性能、洁净程度理想的材料。用玄武岩纤维增强的复合材料，在很多方面可以与 S－玻璃纤维或芳纶复合

材料相媲美。

我国玄武岩矿藏储蓄丰富，加之玄武岩纤维及其复合材料的性能优异，替代性强，应用领域广，有广阔的发展前景，可谓 21 世纪的一种新材料。

2.2　辐射固化技术

近年来，出现了诸如 X－射线固化、激光固化、电子束固化、微波及超声波、紫外线等多种辐射固化工艺，几种固化方法各有优缺点，其中低能电子束及紫外线固化技术以其独特的优势引起人们重视。

（1）电子束固化技术

电子束（EB）固化技术是一种利用高能电子或产生电子的 X 光射线引发聚合物聚合固化的工艺技术。它是 20 世纪 80～90 年代开发的一种复合材料新固化工艺技术，这种工艺一经问世，立刻引起广泛关注，发展迅速，显示出广泛的应用前景。

电子束固化技术有以下优点。

1）成本低。与热固化复合材料相比，制造成本可以降低 25%～65%，大大降低生产成本。

2）固化速度快。比热固化的速度快 10～1 000 倍，大大提高了生产效率。

3）尺寸精度高。电子束固化不需要加热，这样可以避免由于模具受热变形产生制品的热应力，从而防止制品翘曲，保证制品的尺寸精度。

4）孔隙率、收缩率和吸水率低。大多数电子束固化的环氧复合材料的孔隙率小于 1%，收缩率为 2%～3.5%，水煮 48 h 后吸水率小于 1%。

5）能耗低。固化能量消耗只有高压釜固化的 1/10～1/20,从而节省大量的能源。

6）低温和热循环性能好。低温和热循环后性能不受影响并有所改善。

7）环境温度下，在不受阳光和紫外线照射时储存期长。

8）毒性小。由于室温固化，又不加毒性大的固化剂，固化速度快，时间短，毒性物质少，减少对人体健康的损伤和环境污染。

9）模具成本低。比传统固化模具成本最多可以减少 60%，模具制作既方便又容易。

目前已开发的电子束固化树脂主要有自由基固化和阳离子固化两种树脂。

自由基固化树脂主要指端部含有双键的化合物，如环氧丙烯酸和环氧丙烯酸酯。丙烯酸酯体系 EB 固化时，电子束体系中产生自由基，这样不仅丙烯酸酯双键聚合，自由基间也发生交联，可与丙烯酸基团间反应。该树脂体系的缺点是玻璃化温度低、模量低、吸湿率高、固化收缩率高（8%～25%）。

阳离子固化树脂即在环氧树脂体系中加入阳离子引发剂，如芳香锍镓、碘镓、组成的有机盐。该树脂体系与传统热固化复合材料成形工艺（如手糊、树脂传递模塑、真空辅助树脂传递模塑、纤维缠绕等）相匹配，应用 EB 工艺固化后的制品孔隙率低（不大于 1%）、吸水率低（不大于 1%）、收缩率低（2.2%～3.4%），玻璃化温度较高，与聚酰亚胺匹配，在高低温热循环时有较高的性能保持率。

固化树脂的电子束由加速器产生，按能量和功率可以把加速器分为三类：

1）感应型低能（1～3 MeV）、高功率（大于 100 kW）；

2）直线型中能（4～5 MeV）、高功率（50～150 kW）；

3）射频型（4～10 MeV）、低功率（0.2～5 kW）。

电子束固化与热固化环氧树脂的性能对照见表 6.4-10。

表 6.4-10　EB 与热固化环氧树脂的主要性能对照

性能	EB 固化环氧树脂	热固化环氧树脂
力学性能	好	好
生产成本（总）	中等（比热固化降低 25%～65%）	高
预浸料的储存和处理	20℃，储存期长	0℃以下，储存期短
环境和健康危害	低	中～高（固化剂）
固化过程中的材料收缩	2%～3%	4%～6%
挥发物释放	小于 0.1%	小于 1.0%
玻璃化转变温度/℃	最高 400	最高 300
残余应力	很小	中～大（热不匹配）
水吸收	小于 2%	小于 6%
生产效率	快	慢
最大部件厚度（一个固化循环）	50 mm（EB），200 mm（X－射线），1 mm（UV）	20 mm（由于放热反应，厚部件会被破坏）
模具材料	金属、木材、陶瓷、塑料、蜡、泡沫材料	金属、陶瓷、石墨
模具成本	低～中	中～高
固化时间（10 mm 厚的部件）	数秒～数分钟	数小时
能源需求	小～中	中～大
设备成本	高	高～很高（压热）
适用的原材料	适用的树脂和引发剂	适用的树脂和固化剂
整个树脂体系的成本	4.4～11 美元/kg（工业品），17.6～44.1 美元/kg（高性能）	4.4～8.8 美元/kg（工业品），17.6～44.1 美元/kg（高性能）

（2）紫外线固化技术

紫外线固化只适用于透明增强材料与透明树脂的复合材料，如玻璃纤维复合材料。将紫外线固化与手糊、喷射、纤维缠绕、拉挤等玻璃纤维复合材料成形工艺结合起来，既能提高制品的性能，又能有效地降低成本和保护环境（减少苯乙烯的挥发）。

目前美国的两个缠绕设备厂家 Entec 复合材料设备公司和 McClean Anderson 公司都在销售紫外线预固化工作站。1998 年，Entex 向许多公司出售了小气瓶用紫外线固化工作站，当小气瓶缠好后进行固化，为了使气瓶表面光滑好看并耐磨，用刷子刷上一层带有颜色或无颜色的胶衣。胶衣涂好后送入紫外线固化工作站，气瓶在一个紫外线灯前绕轴转动，灯同时沿缠轴移动，这样气瓶的整个表面都暴露在紫外线灯的照射范围内，通常表面胶衣在 2 min 内就能完全固化，而传统的热固化炉固化胶衣至少要 1～2 h，由此可见紫外线固化节省了能量，减少了成形时间。

2.3　开模工艺技术的最新进展

在众多聚合物基复合材料成形技术中，手糊、喷射和纤维缠绕属开模成形技术。由于在复合材料成形过程中成形模具是敞开的，树脂中的挥发成分不断挥发到空气中，造成了大量的环境污染，并对人体造成危害。近年来，围绕这一主题作了许多工作，并取得了一定的效果。

（1）新型低挥发树脂及胶衣的开发

Neste 的研究技术组开发了一种低挥发专利技术，一种

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

新的独特的不饱和聚酯基聚合物，这种聚合物具有一个同苯乙烯相容性很好的端基，用这种技术配制的胶衣树脂所用单体量比原来少30%。试验证明，在胶衣喷射过程中，挥发分减少50%，而产品的最终性能保持不变或有所改善。美国ASHLAND化学公司研究的PEAR热固性树脂，工艺性能极其优异，成形时无挥发物产生，无气体释放，固化收缩率只有0.8%。英国聚酯供应商Scott Bader开发的一种新型胶衣树脂，比传统胶衣减少苯乙烯挥发66%，手糊层板减少80%，喷射成形减少50%。

目前世界各树脂厂家已推出了多种低苯乙烯含量聚酯树脂和乙烯基酯树脂，如Hydrex LS系列、D10N VPC7100、CoREZYN VEX201-307、H839-ECA等等。

(2) 改进喷射设备，减少苯乙烯挥发

针对喷射成形技术中喷枪产生雾化现象，苯乙烯挥发造成的污染，为满足政府环保法规的限制，各喷射设备厂家近年开发了许多新的技术，如FIT技术（流体撞击技术）、空气助流包容技术，低压、非雾化技术等，通过对喷枪和喷嘴的混合系统设计，使树脂和固化剂能更有效地混合；采用空气助流将喷射线形包裹在内，形成一个空气屏障。这个空气屏障能有效地防止喷射线形中的固化剂和树脂的微粒飞散到空气中；采用低压（低于使喷射产生雾化的压力）喷射，并通过改进喷嘴和模具之间的喷射树脂的扇形等技术，使喷头喷出的是一个液态流的扇面（非雾化态），从而使喷射过程中树脂和固化剂在空气中无雾化和挥发更低、溢喷量更小。非雾化喷射技术是目前喷射成形发展的方向。

(3) 采用紫外线固化技术

目前国内外均有商品化的紫外线固化树脂出售，其特点是在阳光或紫外线灯照射下树脂可快速（几分钟）固化，大大减少了成形时间，降低生产成本，减少了环境污染。此技术已在手糊和纤维缠绕中使用。

2.4　闭模工艺技术的最新进展

在过去十几年中，特别是近年来，闭模成形工艺技术取得了长足的发展，其中一个重要方面是RTM技术和与之相关联的预成形体制备技术的进展。针对RTM存在的问题和局限性，开展了大量的颇有成效的研究，使得RTM技术更趋成熟，形成了一个完整的材料、工艺和理论体系。其中最新进展有如下几个方面。

(1) 采用多维织物预成形技术

目前主要的预成形体有2D织物、3D织物、2D编织物、3D编织物，特别是多轴编织、全厚度缝合（铺叠加缝纫技术，即按预定方向铺放预成形体，用纤维将它们缝纫成一个整体），以及OC模塑毡织物（由一无纺合成芯，经针刺的两层短纱及连续增强物组成的复合增强体）等。采用FW工艺制作预成形体，可明显提高复合材料抗冲击的能力。

(2) 采用各型混合器，扩大树脂的适用范围

通过采用各种类型的混合器，把一些黏度较大的树脂加热，以达到RTM成形所需的黏度并顺利排除气泡，使RTM在高性能复合材料制造方面获得广泛应用。

(3) 采用压实增强材料和辅助真空措施达到高纤维含量

1) 采用热膨胀RTM（TERTM），即是把芯模组合在预成形体内，加热模具和构件同时注入树脂，在加热时引起芯模膨胀，使构件压实。

2) 采用真空辅助RTM（VARTM），一种利用真空吸注树脂进入RTM模具（同时可以施加压力）的方法，其特点是孔隙含量低，纤维体积含量较高。

(4) 采用树脂压注和固化过程监控，进行计算机模拟

在某些生产中已研制并应用新的CAE（计算机辅助工程）软件，去预测、控制型腔内树脂流动情况；采用物料充模计算机分析仪，显示型腔内树脂充模情况；采用监测、控制系统测定各工艺参数等等。

(5) 采用真空袋和单面柔性模技术（如RFI和SCRIMP工艺）

在众多进展中，当数树脂膜浸渍RFI工艺和Seeman复合材料树脂渗注模型工艺特别引人注目。

1) 树脂膜浸渍（RFI）工艺　树脂膜浸渍（RFI）工艺是把成薄片状的预催化树脂膜放入模腔内，然后在其上配置干的增强材料，在成形腔上用真空袋封闭，加热模具并抽真空，模腔内的树脂融化，并在真空状态下浸渍纤维层（一般是由下至上），然后固化（见图6.4-2）。

对于较厚的铺层，可制成多个干纤维和树脂的夹层（也可使用半固态树脂膜），此法不仅限于用真空袋，也可适用于对模、袋压和热压釜等。

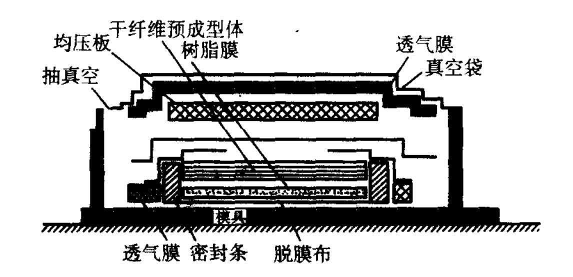


图6.4-2　树脂膜浸渍（RFI）工艺示意图

RFI工艺同RTM比其优点在于：①树脂浸渍线路短，树脂分布均匀，可用高分子量的树脂，加工周期短；②空隙率低；③可经济、快速的模塑大而厚的制品；④废品率低，质量稳定性高；⑤生产成本低；⑥可生产高性能产品。

目前Hexcel Composites公司和SP Systems公司分别以HexFITTM和SPRINT™的商品形式把RFI工艺推向市场。

SPRINT CBS横截面图见图6.4-3。

图6.4-3　有任选表面毡的一层SPRINT CBS的横截面

英国的赛车制造商TVR公司已将SPRINT技术用于其最新型的Tuscan车（200 mph）。RFI技术被认为在大型构件和高性能复合材料的制造上具有诱人的前景。

2) SCRIMP（the Seeman Composites Resin Infusion Moulding Process）技术　SCRIMP（Seeman复合材料树脂渗注模塑工艺）是一种专利技术。该工艺技术的最大特点是提供一个可控的树脂流动系统（一种可重复使用的树脂分配渠道的引流槽或管），并通过这个平面分配系统浸渍干纤维。基本工艺过程是，把各种干的增强材料放入模腔制成预成形部件，用真空袋密封，在型腔内抽真空，缩小体积，压实纤维，经预催化的树脂在真空作用下从树脂桶经人口流到模具内，经树脂引流槽快速分配树脂，并及时完全浸渍干纤维。典型的SCRIMP技术如图6.4-4所示。

该工艺技术有以下优点：①纤维含量高（可达60%～70%）；②挥发分低（小于10×10^{-6}）；③孔隙率低；④比强度高（同其他工艺比）；⑤工艺可重复性好等。

SCRIMP技术已在游艇和公共汽车及拖车部件制造等方面开始应用，采用SCRIMP模塑的FRP公共汽车壳体长9.1 m，比同尺寸钢结构公共汽车轻约30%。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

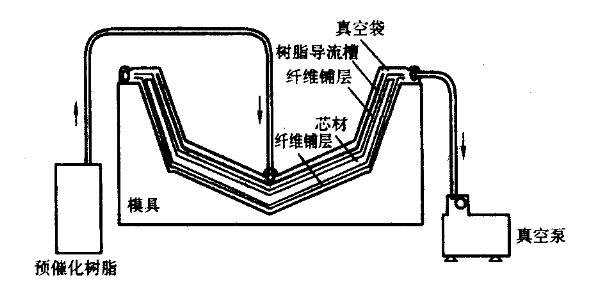


图 6.4-4　典型 SCRIMP 工艺示意图
通过进料管的入口，用真空从供应桶里抽出预催化树脂。在真空袋里模制完全浸渍纤维预成形体（来源：TPI技术有限公司）

VIP（真空浸渍工艺）是其一种衍变的成形工艺。它是用表面带有切割槽的聚氯乙烯泡沫芯片，在真空作用下，分配树脂通过干的玻璃纤维增强材料。已采用这种工艺模塑了 37.5 m 长的游艇外壳。

2.5　纤维铺放技术

纤维铺放工艺（Fiber Placement）技术是在纤维缠绕工艺和带铺放工艺的基础上产生的一种复杂和独特的工艺技术，它将两种工艺技术巧妙结合，发挥了两种工艺的特长。

其工艺是在纤维铺放机上把纤维平行集束成纤维带后制成多个预浸丝束，并通过纤维铺放机铺放头上的压头，把预浸丝束铺压到芯模或模具表面上。

纤维铺放设备通常是一个 5～7 轴机械，它类似于纤维缠绕机，但它有一个铺放头，其运动执行机构更像带铺放机。其铺放头如图 6.4-5 所示，它由丝束切割、夹持、重新开始、压实滚等机构组成。

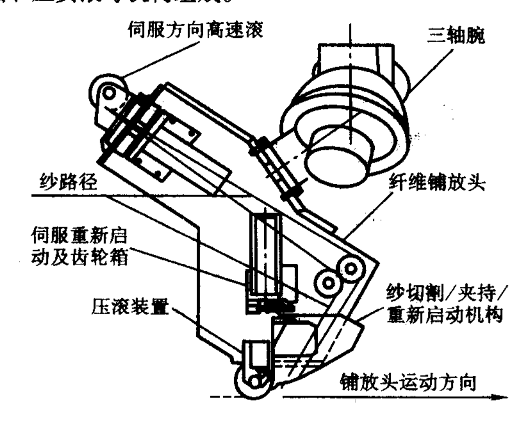


图 6.4-5　纤维铺放设备的铺放头示意图

纤维铺放技术不同于纤维缠绕和带铺放，它并非按测地线在模具上布纱，丝束宽度可精确控制，各丝束可单独铺放，从而实现铺放厚度的增减，没有衬纸。另外，由于纤维铺放机使用压头把丝束压在模具上，易于消除纤维缠绕中出现的分层现象。

纤维铺放技术的优点是：①可精确控制铺放厚度；②工艺中可实时加压密实；③孔隙率低；④纤维铺放角度不受限制；⑤材料浪费少。

纤维铺放同纤维缠绕及手工铺放的比较如表 6.4-11 所示。

由于纤维铺放技术在成形复合材料制品中具有压头压实，丝束可实时增减，以及非测地线轨迹运动等功效，可一体成形复杂几何形状（如凹形）的制品，铺放的丝束间无缝隙（或重叠）；并可根据制品强度和刚度要求进行实时变化材料厚度和角度的铺放。所以，这种技术特别适合制造几何形状复杂的结构部件。

表 6.4-11　几种成形工艺参数比较

项目	纤维缠绕（湿法）	手工铺放（预浸带）	纤维铺放（预浸纱）
孔隙含量	4%～8%	<1%	<1%
每层厚度/cm	0.24～0.6	0.01～0.03	0.01～0.04
缠绕角/（°）	>15	0～90	0～90
纱切割和增减	不可以	可以	编程控制
搭接和间隙/cm	0.32	0.08	≤0.08
制品几何形状	最好是回旋体	不限	复杂形状、凹形
原料废品率	20%～40%	50%～200%	5%～20%

3　工业聚合物基复合材料的发展方向

进入 21 世纪，工业聚合物基复合材料面临新的机遇和挑战。一方面工业聚合物基复合材料在基础设施的修复、加固和更新领域、在能源开发和利用领域、在海洋石油工业领域、在汽车等交通运输领域蕴藏着巨大的新的市场潜力，是新的生长点。另一方面，其自身存在成本偏高，影响了同传统材料的竞争力；可靠性较差（质量波动大，性能不稳定，分散性大，性能参数不全、不配套），使设计和使用者产生顾虑，限制了应用领域的拓宽；再生困难，环保对其提出更高要求，日本、欧洲已有立法，对有害物质挥发量和废物处理将有法规规定，减少环境污染已成急待解决的问题。

围绕工业产业对材料需求的多样化，注重材料与功能的一体化，在节省能源、资源，构筑人与自然和谐的优化系统的可持续发展战略框架下，工业聚合物基复合材料的发展趋势向着低成本、高性能、多功能、智能化方向发展，同时注重同环境的适应性和协调性。

3.1　大力发展低成本制造技术

尽管聚合物基复合材料在工业的各个领域已得到广泛应用，但成本高仍然是其进一步发展和大量应用的障碍，在今后大规模的工业应用中更加强调的不仅是性能，而是成本。围绕低成本复合材料技术，目前世界上正在广泛开展综合的发展研究，并在以下几个主要方面取得了进展。

（1）降低原材料制造成本

在聚合物基复合材料中，增强材料占原材料的 60% 以上，因此，降低增强材料的成本已成为研究的重点，如玻璃纤维厂家向着大池窑、大丝束方面发展；而碳纤维生产厂家则采用扩产等措施，提高产量，大力发展大丝束纤维，特别是采用纺织用丙烯腈原丝制造碳纤维，使其成本大幅下降。

（2）采用机械化、自动化成形工艺

从工业聚合物基复合材料各种成形工艺所占比例看，目前手糊工艺（包括喷射成形）仍占相当大的比例，特别是在经济欠发达的国家。这种加工工艺效率低，环境污染大，产品质量不稳定；机械化成形工艺如纤维缠绕、拉挤、SMC 和 RTM 等，有生产效率高、产品质量稳定等诸多优点，特别是近年来国际上研究发展的新的 RTM 技术、纤维铺放技术等使产品制造精度大大提高，可实现高纤维含量、精确铺放、低孔隙率（甚至零孔隙率）和可重复高质高效生产，从而大大降低了制造成本。RTM、拉挤和纤维铺放等成形技术被普遍认为是 21 世纪的发展方向。

（3）采用电子束及低温固化技术

近年发展的电子束固化和低温固化技术，由于其具有固化时间短、所需能量少、对模具要求低等优点，使生产率提

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

高，生产成本降低，是低成本制造技术的重要内容。

(4) 设计与制造技术的集成化

开发新的CAD集成软件，采用虚拟原型技术进行设计、分析和制造。集中发展设计、制造一体化技术，将使聚合物基复合材料的生产制造进一步机械化和自动化。据报道，采用CAD和FEA集成软件和先进控制系统缠绕机设计制造的纤维缠绕制品，可减少原材料20%~30%，减少生产周期70%。由此可见，设计、制造一体化技术，通过精密设计和制造，可以达到提高产品质量，减少原材料用量，同时也减少了生产周期，从而实现大幅降低成本的目标。

设计、制造一体化技术被认为是20世纪最后10年先进复合材料工业发展的一个里程碑，也是今后工业聚合物基复合材料新技术的核心所在。

3.2 全面改善与环境的协调性

工业聚合物基复合材料及玻璃钢，绝大多数都是以热固性聚合物为基体，其中不饱和聚酯树脂占70%以上，存在工艺过程产生有害挥发性气体和废物回收再生困难的问题。跨入21世纪，在人们环保意识和各国环保法规的要求下，开展绿色复合材料技术研究，建立玻璃钢、复合材料工业环境污染相关模型，研究更先进的环保型闭模成形工艺和材料体系，探索废旧复合材料的回收、再生和循环使用的技术原理、工业应用方案等已列入重要议程，是目前国际上研究的热点，目前研究的方向是：

1) 低挥发技术，开发新型低挥发树脂，采用非雾化喷射系统，采用紫外线固化技术等；

2) 转向采用闭模工艺技术，如RTM、RFI、VARTM、SCRIMP等等；

3) 采用热塑性基体材料；

4) 采用天然纤维和可完全降解复合材料。

3.3 材料和制品向高性能、多功能、智能化方向发展

材料技术向高性能、多功能、智能化方向发展是工业领域技术进步对材料提出的更高要求，是大潮流、大趋势，是材料由低级形式向高级形式发展的必然结果，而在这个发展过程中也必然以材料的复合化为基础。工业聚合物基复合材料在这个发展进程中也存在一个再复合（超复合或超混杂）的过程，如在高压玻璃钢管中，加入钢带进行超复合增强，不但提高了管道的耐压等级，而且还使壁厚减小；再如采用纳米复合材料技术制造的玻璃钢管罐，同时具有耐腐蚀、不结垢等功能；新的应用往往要求材料或制品高性能与多功能的一体化，聚合物基复合材料同塑料、金属等材料组成的超复合体制品的应用将越来越广泛（如CNG气瓶），超复合是工业聚合物基复合材料实现其高性能、多功能、智能化的一条重要途径，这种超复合也必将进一步扩宽工业聚合物基复合材料的应用领域。

在智能化探索研究中，已作了许多基础性工作，其中采用光纤的风力发电机复合材料叶片在沿海风力发电的实际工程中已得到应用，用光纤传感器可实时监测叶片在使用中的性能状态，免去了以往叶片要经常拆卸检测维护的昂贵费用。

3.4 玻璃钢产业发展趋势

经过50多年的发展，玻璃钢已由一种新材料变为通用材料，玻璃钢产业也在同传统材料（金属、石材、木材、混凝土等）产业的竞争中不断发展壮大。玻璃钢产业的发展趋势一是产品的大型化和整体化，如大型冷却塔（37.3 m宽、11.3 m长、9.1 m高）、烟囱（直径5 m、高187 m）、风力发电机叶片（长55 m）、大口径夹砂玻璃钢管道（直径3.2 m）等，玻璃钢产品的大型化和整体化是工业各领域技术进步的需求，也是玻璃钢产品提高生产效率和质量、降低成本的一条有效途径；二是制造技术的精密化和产品质量的稳定化，随着工业各领域市场竞争的加剧，用户对玻璃钢产品的内在质量和外表加工及涂装都提出了更高的要求，只有经过精密加工、质量稳定的产品才具有市场竞争力；三是生产效率高速化、产量规模化和低成本化，这是对玻璃钢产业生存和发展的必然要求，只有实现了高速、大规模和低成本化，才能同传统的材料产业进行强有力的竞争，才能拓宽玻璃钢的应用领域，发展和壮大玻璃钢产业。

4 工业聚合物基复合材料的发展潜力

4.1 在基础设施领域的发展潜力

基础设施主要包括桥梁、隧道、高速公路、铁路、大坝、水厂、电站、港口等，是一类国民经济增长和国家功能所必需的、最基本的设施。由于负荷的增加、功能的变化和腐蚀而引起的强度降低等许多因素，目前全球基础结构的主要部分包括桥梁在内的基础设施正面临着结构问题。

近年来，以碳纤维、芳纶纤维和玻璃纤维增强的聚合物基复合材料在新建、改造、加固和修复基础设施方面发挥了巨大的作用，世界各地正开展广泛的应用研究，并取得了巨大的成功和进展。研究和原型项目表明，复合材料具有以下优点：

1) 强度大，刚度高，质量轻，修复加固增重小；

2) 施工方便，易于在现场施工，其效率可为钢板的4~8倍；

3) 适用范围广，使用中可不改变原结构的形状和外观；

4) 防腐性能好，耐环境能力强；

5) 经济性好，与采用原有方法比综合成本可下降20%左右。

表6.4-12列出了日本研究人员对几种修补方法的比较。

表6.4-12 几种修补方法的比较

项目	碳纤维复合材料加强法	混凝土加强法	钢板加强法
施工内容	在破损混凝土外包裹粘贴碳纤维/树脂复合材料，使成一体化	在破损混凝土外配放钢筋再抹上混凝土，使成一体化	在破损混凝土外粘贴包覆钢板，使成一体化
施工天数	15~20	20~30	20~30
直接工程费用	40 000~80 000日元/m^2	50 000~120 000日元/m^2	80 000日元/m^2

目前复合材料在基础设施领域的应用形式有：

1) 加固和修补混凝土、钢、铸铁结构；

2) 全复合材料结构物（桥梁）；

3) 混凝土增强筋；

4) 供钢和混凝土结构用的外壳蒙皮；

5) 钢和复合材料胶接的结构物等。

复合材料的成功应用，特别是钢、混凝土、复合材料采用各自优点，优化组合制造的超复合构件，将带来建筑设计、功能、成本、寿命以及修复方面的革命性变化，被认为是21世纪的建筑材料之一。

据美国SPI协会估计，美国有75923座桥梁、8794座危险高坝、1 0131座水处理工厂需要加固、修补和改造。在欧洲，在早期建造的10万座钢结构铆接铁路桥中，超过1/3因

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

承载重型货列车和目前正在研制的高速客车应需加固。我国是目前世界上混凝土工程大国，近年来，国家在基础设施建设上加大投资，特别是列车提速和高速列车项目的建设，使许多铁路桥梁需要加固和维修。世界各地基础设施维修和新建对复合材料的需求潜力极大，应用前景十分广阔，是今后复合材料应用的重要方向。

4.2 在交通运输领域的发展潜力

树脂基复合材料在交通运输领域的用量很大。目前在汽车、高速列车、轻轨车辆等交通运输工具与设施方面的用量约占总产量的30%以上。随着对汽车节能和环保要求的提高，先进国家对汽车的耗油、排气污染控制、噪声控制、安全等方面制定了法规，要求汽车具有能耗低、排气污染小、安全可靠、振动性好、美观舒适等性能，促进了汽车制造商采用新的设计和新的材料。复合材料在汽车中的应用，可大大减轻重量、减小能耗、提高生产率、降低成本、易改变车型等。1998年美国有1 000多万辆车上使用了热固性复合材料，所应用的零件类型超过510种。采用的复合材料零部件有车壳及车身附件、驱动轴、保险杆、板簧、发动机罩、压缩天然气瓶、座椅架、重型卡车底板、制动盘等。复合材料在汽车工业中的应用逐年迅速增长，特别是热固性复合材料SMC和热塑性复合材料GMT模塑复合材料，用量增长更快。

当前汽车工业发展趋势是利用更轻的、结构等同的材料取代钢材。用碳纤维复合材料取代钢材制造车身和底盘构件，可减轻质量68%，从而节约汽油消耗40%。汽车工业使用碳纤维复合材料的优点是：①可减轻汽车质量；②增加设计和外形的灵活性；③增加抗腐蚀性能；④改进阻尼性能；⑤降低投资。在未来的汽车工业应用中，碳纤维复合材料被看作是应用的新的增长点。设计表明，一辆典型小轿车的碳纤维用量可以超过113 kg，而这仅仅为满足北美的需求，碳纤维的需求量就达现有世界碳纤维总生产能力的100倍。目前，碳纤维的价格已成为能否大量在汽车工业应用的前提。

专家们预计在未来的年代里，聚合物基复合材料在汽车上的应用将以更快的速度发展，其应用前景十分光明。

近年来，聚合物基复合材料在高速列车、地铁、轻轨等轨道交通中的应用发展也十分迅速。由于社会、经济的迅速发展，城市人口的迅速增长、城区规模的扩大，城市内交通和城市间交通矛盾已日益突出，建立以大客量快速轨道交通地下铁道、高架轻轨、城市间铁路为主体的交通网络，已成为国际大都市解决交通问题的一条重要途径。

在日本，所有新干线车辆内的窗框、侧窗内台、侧窗内饰、空调通道兼车顶板等都大量使用SMC压制成形材料。主要是因为SMC材料可使车体轻量化，造型美观，隔热性好，防结露等。

在欧洲，聚合物基复合材料及SMC在铁路车辆上也获得了广泛的应用。瑞士、德国、意大利、英国等国已开发和应用碳纤维复合材料的车辆车体和车头，目前在轨线运行设施和车厢内饰方面应用聚合物基复合材料制品的主要部位有电缆槽、三轨保护罩及支架、走道格栅、护栏格栅、防噪屏障板、车厢、车门、车窗墙板、顶板、地板等等。

1998年，欧洲有10万辆以上的铁路客车，而每年新车生产会超过6 300辆，其中80%是用于干线和近郊线。欧洲铁路在高速列车和豪华列车方面的干线车有更多的需求，如法国的TGVs、瑞典的高速列车和奥地利、德国的“饭店式列车”。在欧洲有100个城市建立了（有轨）电车或轻轨交通网，其中，大约一半在德国。计划继续新建16条电车或轻轨线，主要在法国、德国和英国，很多是现有交通网的延伸。因此，对铁路车辆的需求会出现一个高的增长。此外，几乎在每个国家都在建造或延伸新的地铁，主要的新发展是无人驾驶的列车。在21世纪初，有很大一部分地铁将会无人操纵。建造新车的同时，还有一个现有车辆的翻新计划，每年的翻新车辆的数量，大约为新车数量的1/4。

近年来，我国铁路加速了高速化的建设进程，列车不断提速，改造和建设新的高速铁路，在未来10～20年内有十几个城市拟建地铁或轻轨。聚合物基复合材料在交通运输领域面临着新的市场机遇。

4.3 在海洋石油工业领域的发展潜力

近年来，随着海洋石油工业的发展，特别是深海石油勘探对平台无人值守和设施最小化的要求，大大加速了聚合物基复合材料在海上的应用进程。

在海上油气开发中，平台系统的重量、费用及性能是决定其经济性、安全性与可靠性的主要因素。它也是复合材料管在平台系统中能否取代钢管的关键因素。对于海上平台作业来说，重量直接决定着构件安装的难易及费用大小。与金属材料相比，复合材料的低密度使得它在重量方面占有绝对的优势。当用于平台上水处理系统或用于平台下的立管系统时，都可使系统重量减轻50%～60%，特殊情况下减轻重量可达80%。

海洋石油平台上的构件费用主要包括材料费用和安装费用两部分。在对用于海上作业的各种代表性材料的费用比较后发现，GRP复合管的材料费用与316不锈钢管的费用相当，约为碳钢材料费用的6倍。但在考虑安装费用及材料重量时，单位长度GRP管的费用与碳钢基本接近，若将碳钢的费用值定为1，则GRP管的费用为1.1，不锈钢、Cu/Ni90/10合金及高Mo合金的费用分别为1.55、1.80和3.7。

由于海水的强腐蚀性，玻璃钢复合材料的抗腐蚀性就成为取代碳钢的必要条件，实验表明树脂基复合材料在海水中浸泡5～10年后强度及硬度仍能保持在80%～90%。特别是环氧玻璃钢管在含有盐水的原油和天然气中服役20年后，其短时爆破的环向应力值基本不变。它在海水中服役期可长达20年，而碳钢管则只有1～5年的寿命。

目前，多数海上平台的建造均与树脂基复合材料的应用相关。如墨西哥Mars浮式张力腿平台，使用了1.6×10^4 m^{2}的FRP花格板和管道、立管张力器、救生艇、高压储能器、转矩轴、构造部件、密封装置以及防火/防爆墙。在Mars张力腿平台，消防水和排水系统使用FRP管材，使平台的上部重量减轻了72.6 t。Ram－Powell张力腿平台与Mars平台一样，使用ACM储能器作为生产立管的张力器。该装置采用碳纤维/玻璃纤维环氧树脂复合材料、316 L不锈钢为外壳，高密度聚乙烯（HDPE）为衬里。储能器外径44 cm，长209 cm，重165 kg，仅为同等钢容器的三分之一。

以碳纤维、芳纶纤维、玻璃纤维及其混杂纤维增强的聚合物基复合材料在海上的应用呈快速上升趋势。

新的应用大致可分为四类：

1）大管径、同长度的高压管用作钻井立管、生产立管、钻杆、节流/压井管线、油管、套管等；

2）腿平台上的系统和可连续卷绕的链条束及浮标；

3）挠性管或可连续卷绕的高压小管径管作为盘管、速度管柱、毛细管、海底管道清扫管、海底出油管线以及海底控制管线，同时还用于修井作业、斜井测井和完井作业；

4）管线的修复。

据估计，全世界目前拥有6 100座海上平台，同时有更多平台正在设计中。聚合物基复合材料在海上609～1 220 m水深范围应用被认为是经济的，超过1 220 m水深时在经济技术方面也是可行的。预计在未来10年中，聚合物基复合材料在海上的应用将进入一个新阶段，是一个较大的、有潜

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

力的应用市场。

4.4　在电能领域的发展潜力

（1）在风能发电领域的发展潜力

风能是一种可持续能源，其最大特点是可再生、无污染、储量大和分布广。在过去的10年中，全球风力发电量年平均增长率近40%，2002年全球风力发电量31 128 MW，而这仅占全球电力供应的0.4%。

在风力发电中，风机叶片是发电机组最重要的构件，由于风力发电的特殊需要，风机叶片必须满足高强度、耐腐蚀、重量轻、寿命长的要求，利用玻璃纤维和碳纤维增强的聚合物基复合材料生产风机叶片成为世界各国普遍采用的技术。

目前世界各国生产FRP叶片的成形工艺有手糊工艺、真空浸渍工艺、真空辅助树脂注射模塑、SPRINT和纤维缠绕工艺，碳纤维复合材料叶片长度已达56 m，61.5 m的风机叶片也正在研制中。表6.4-13列出了不同功率的FRP叶片长度和质量。

表6.4-13　不同功率的FRP叶片长度和质量

额定功率/MW	叶片长度/m	旋转体质量/t
0.055	7.5	1.08
0.10	9.0	2.00
0.15	11.0	2.10
0.20	12.0	2.50
0.25	13.4	2.50
0.5	17.2	4.86
0.6	19.1	5.88
0.8	23.3	8.97
1.0	29.1	14.70
1.2	29.1	14.70
1.5	34.0	16.80
2.0	36.8	27.30
2.5	38.8	25.90
3.0	43.8	28.50
5.0	55.0	45.00

注：旋转体重量指三只叶片重量，不包括轮毂重量。

生产31 m长FRP叶片的质量达5 t/个，50～60 m长FRP叶片的质量达20 t/个，而一个风场的风力发电机需要成百上千只叶片，可见复合材料的用量相当可观。

能源和环保的需求是风力发电高速增长的动力，在欧洲，德国政府计划在2025年前，将风力发电占总发电量由3.5%提高到25%以上，丹麦在2030年达到50%，在法国计划在5年内将风力发电装机容量扩大3～6倍，2010年增至21%，总装机容量10 000 MW；据美国能源部的测算，美国风能每年可供发电6 000亿千瓦时，约占20%的电力，我国风能资源约为16亿千瓦，可开发利用风能约2.5亿千瓦。一份咨询报告建议，到2012年全球装机容量24 000 MW，累积装机容量177 000 MW。风力发电占全球总发电量的近2%。风力发电前景非常广阔，预计到2007年，风机叶片的年平均增长率为24.3%，产值将达160亿美元。

（2）在电力基础设施领域的应用潜力

玻璃钢电杆作为电力基础设施的应用已有10年以上的历史，这种电杆一般使用在山区、丘陵地带、腐蚀性大的工业区和沿海地区，主要是在输电线路、电话和照明线路上使用。过去通常生产3、4、5级的电杆，长度大多数在20 m以内，采用拉挤、纤维缠绕和离心浇铸工艺成形。最近美国的Strongwell公司采用拉挤板和获专利的装配方法成功生产出20～24.4 m长的锥形1、2级电杆，并获得成功应用。近年来采用新工艺制造玻璃钢电杆被看作一个新的应用亮点，是木、钢和混凝土电杆的理想替代品。在美国约有2 100万英里电气输电线路，共有约5.95亿根电杆（平均每英里28.5根电杆），其中有一条老化了的配电体系主要由木电杆组成，每年需以较快的速度更换。

玻璃钢的许多特性有利于在电力领域的应用。

1）重量轻　玻璃钢电杆是木电杆重量的1/3，一般情况下可人工安装或使用小型设备，可节约安装费用。

2）绝缘　玻璃钢电杆提高了绝缘等级，这可提高抗雷电打击功能，而当混凝土电杆在公用设备遭雷电感应击穿时，产生的电冲击会损坏家用电器设备。

3）无毒　玻璃钢电杆不像木电杆，需要毒性化学防腐剂处理，避免了因木材处理带来的毒剂对未来环境的不利因素和排除这些因素的成本支出。

4）随着森林的减少，木材的价格越来越贵，而复合材料的价格保持稳定，并随着新技术和工艺的改善，价格有下降的趋势。

目前几种力量驱动世界电力市场需求增加，电力市场十分活跃，一个因素是已有基础设施已到使用寿命，需要更换，另一个是随着世界人口的增加和人口向城市流动，使电力需求增加，同时全球工业化进程的加速，对电的需求日益增加，这些因素相结合，促使世界各国都把电力发展放在重要位置，也为复合材料电杆、绝缘加强芯、十字臂、支承架等电力基础设施的应用提供了发展空间。

编写：蔡金刚（哈尔滨玻璃钢研究院）

参考文献

1 钱志屏主编．泡沫塑料．北京：中国石油出版社，1998

2 Spsystems. Guide to Composites．2003

3 陈祥宝等编．高性能树脂基体．北京：化学工业出版社，1999

4 Trevor F Starr．Pultrusion for Engineers．2000

5 哈玻编．纤维缠绕技术．北京：科学出版社，2002

6 沃丁柱主编．复合材料大全．北京：化学工业出版社，2003

7 梁国正，顾媛娟．模压成形技术．北京：化学工业出版社，2000

8 殷荣忠．酚醛树脂及其应用．北京：化学工业出版社，1994

9 詹英荣．玻璃钢/复合材料原材料性能与应用．北京：中国国际广播出版社，1995

10 陈仁善，李先立，朱淑芬，丁金平编．玻璃钢成形机械．北京：中国建筑工业出版社，1990

11 刘亚雄，谢怀勤．复合材料工艺及设备．武汉：武汉工业大学出版社，1994

12 翁祖祺，陈博，张长发．中国玻璃钢工业大全．北京：国防工业出版社，1992

13 陈锋．BMC模塑料及其成形技术．北京：化学工业出版社，2003

14 王兴天．注射成形技术．北京：化学工业出版社，1993

15 陈锋，戴蓬勃，顾钧扬，黄凤来．BMC固化工程的数值模拟．中国塑料，1999，13（7）：57～62

16 陈锋，戴蓬勃，顾钧扬，黄凤来．BMC固化温度场的瞬态分析．华南理工大学学报，1999，27（6）：52～57

17 戴蓬勃．BMC注射成形保压固化阶段的研究．［硕士学位论文］．州：华南理工大学，1998

18 黄发荣，焦扬声，郑安呐．塑料工业手册．北京：化学工业出版社，1999

19 艾伦·哈珀，董雨达编著．树脂传递模塑技术．哈尔滨：哈尔滨工业大学出版社，2002

20 Michael F Floey．The flexible resin transfer molding (FRTM) process．SAMPLE Journal，1992，28（6）：15～24

21 姜作义，张和善编著．纤维－树脂复合材料技术与应用．北京：中国标准出版社，1990

22 黄家康，岳红军，董永祺．复合材料成形技术．北京：化学工业出版社，2000

23 刘雄亚编．玻璃钢成形工艺．北京：中国建材工业出版社，1990

24 刘雄亚编．玻璃钢实用技术．北京：中国建筑工业出版社，1990

25 刘雄亚主编．玻璃钢应用．北京：中国建筑工业出版社，1990

26 北京粘接协会编译．胶黏剂技术与应用手册．北京：宇航出版社，1991

27 李东光．脲醛树脂胶黏剂．北京：化学工业出版社，2002

28 张立五．水基胶黏剂．北京：化学工业出版社，2002

29 岳红军．玻璃钢拉挤工艺及制品．北京：科学出版社，1995

30 ［日］田中勤著．玻璃钢（FRP）成形工艺技术及应用．申从祥编译．北京：中国环境科学出版社，1996

31 王顺亭，杨学忠等编．树脂基复合材料．北京：中国建材工业出版社，1997

32 北京玻璃钢技术情报标准研究所编译．国外纤维增强塑料标准选编．北京：北京玻璃钢技术情报标准研究所

33 王山根，杨乃宾等编译．国外复合材料性能手册．北京：中国环境科学出版社，1990

34 欧阳国恩，欧国荣主编．复合材料试验技术．武汉：武汉工业大学出版社，1993

35 曾竞成，罗青，唐羽章编．复合材料理化性能．长沙：国防科技大学出版社，1998

36 Leonard Hollaway．Handbook of Polymer Composites for engineers．Cambridge．England：Woodhead Publishing Limited，1994

37 Charles A．Harper．Handbook of Plastics Elastomers and Composites．Third Edition．New York st．Louis San Francisco Auckland Bogata：McGraw-Hill，1996

38 P．J．Hogg and D．H．Woolstencroft．Composites Tooling II Proceedings．Mayfield Hause．UK：Elsevier Advanced Technology，1992

39 Global opportunities reviewed at RP Asia 2002．REINFORCED-plastics，October 2002：20～21

40 Globalisation on the agenda at JEC．REINFORCEDplastics，May 2001．38～46

41 野間口兼政．COMPOSITES 2002の概要．强化プラスチックス，2003年3月号，49（3）：114～129

42 陈博．世纪之交的中国玻璃钢工业．玻璃钢/复合材料，2001，（2）：51～55

43 Recycling incentives for automotive．JEC-Composites April-May 2003（1）：44～47

44 Asia-the future for the composites market? REINFORCEDplastics，July August 2003．28～30

45 松野直人．强化プラスチックの需要动向—2002年．强化プラスチックス．2003，49（2）：21～22

46 于翘．值得重视的复合材料研究新动向．宇航材料工艺，1999，（1）：7～11

47 陈绍杰．先进复合材料的现状和趋势．高科技纤维与应用，2001，26（3）：1～5

48 松井醇一．FRPの現狀と將来展望．强化プラスチックス，2002年7月号，48（7）：281～290

49 森本尚夫．我が国FRP産業の課題と展望．强化プラスチックス，2003年4月号，49（4）：165～175

50 Boron-free glass fibres-the trend for the future? REINFORCED-plastics，June 2003．36～40

51 王曼霞，赵稼祥．碳纤维的发展、问题与对策．玻璃钢/复合材料，2000（1）：48～51

52 吴国梅．21世纪超高性能之PBO高分子纤维材料．高科技纤维与应用，2002，27（3）：15～18

53 野村幸弘．PBO纖維［ザイロン®］．强化プラスチックス，2001，47（8）：36～40

54 胡显奇，罗益锋，申屠年，玄武岩．连续纤维及其复合材料．高科技纤维与应用，2002，27（2）：1～11

55 王晓洁，张炜．电子束固化复合材料技术．纤维复合材料，2001，（4）：47～49

56 居学成，哈鸿飞．电子束固化高分子复合材料．高科技

纤维与应用，2000，25 (1)：21~24

57 包建文，陈祥宝．复合材料辐射固化技术与传统工艺的结合．宇航材料工艺，2000，(5)：19~23

58 Reduced styrene content offers answer for LSE．REINFORCED-plastics，December 2001．24~30

59 LE technology lowers styrene emissions．REINFORCEDplastics，October 2000．34~36

60 Reducing emissions by resin formulation．REINFORCEDplastics，December 2001．32~35

61 段华军等．RTM 工艺国内外研究现状．玻璃钢/复合材料，2000 (5)：46~48

62 Low cost carbon fibres open up new applications．REINFORCEDplastics，Buyers'Guide 2000，10~14

63 东海林芳郎．FRPの再資源化—實證研究から實用化の段階へ．强化プラスチック ス，2002，48 (2)：18~20

64 Composite systems provide solutions in mass transit．REINFORCEDplastics，March 2003．86~89

65 Developments in composite materials for the railway industry．COMPOSITES INTERNATIONAL，2003．(52)：26~30

66 Santa Ana．WIND POWER FOR GLOBAL ELECTRICITY GENERATING PRESENT AND FUTURE OPPORTUNITIES．47th International SAMPE Symposium May 12-16，2002．779~793

67 How credible are the predictions? REINFORCEDplastics，May 2003．23~27

68 Wind energy - the fuel of the future ? REINFORCEDplastics，Buyers'Guide 2001．10~13

69 North America：what's up the world's largest composites market? REINFORCEDplastics，September 2000．26~32

70 Composites fight for share of power market．REINFORCEDplastics，December 2000．20~27

第7篇

先进树脂基复合材料

主 编 杨乃宾

主 审 李宏运

编 写 杨乃宾

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会

先进树脂基复合材料篇主要介绍航空、航天飞行器结构用高性能连续纤维增强热固性树脂基复合材料，重点阐述先进树脂基复合材料固化成型与制造技术和材料性能。

先进树脂基复合材料经过40多年的研究开发和工程应用，现已形成了适合航空、航天飞行器不同结构类型，可以满足不同使用要求的材料体系及其成型工艺与制造技术。

先进树脂基复合材料的性能虽然可以通过高性能纤维在树脂基体中的各种排列在极大的范围内设计材料性能，然而先进树脂基复合材料热压固化成型工艺固有的构件成型与材料形成同时完成的工艺特性，以及结构件对纤维取向和复杂排列、高纤维体积含量的要求，使先进树脂基复合材料的成型工艺与制造技术不仅决定了先进复合材料结构构件的可制造性和质量，而且还直接决定了先进复合材料结构构件的成本。同时，许许多多好的设计构思则因为固化成型工艺与制造技术所限而无法实现或不能以合理的成本制造出来。因此，目前世界各国都把研制新的固化成型工艺与制造技术，降低先进树脂基复合材料制造成本列为当前的主要研究课题。

第1章　航空航天复合材料概论

1　先进树脂基复合材料的开发研究

为了提高和改善军用飞机性能，美国空军材料研究所（AFML）早在20世纪50年代中期就开始寻求比已经采用的铝合金、钛合金等金属材料的比强度、比模量更高的材料。为此，同期开发研究了先进树脂基复合材料、铝锂合金等轻质高性能材料。先进树脂基复合材料在航空、航天飞行器结构上的应用获得了成功，现已成为飞机机体结构与铝合金、钛合金、钢并驾齐驱的四大结构材料之一。

先进树脂基复合材料的开发研究启迪于对玻璃纤维增强塑料（GFRP，俗称玻璃钢）密度小、强度高而模量较低的认识和经验，首先重点研究高模量、高强度、密度小的增强纤维。开始研究生产硼纤维，因为从化学元素周期表看，硼（B）相对分子质量小于玻璃纤维主要化学元素硅（Si）。1960年钨丝芯硼纤维小批量生产，硼纤维直径约100 μm、拉伸模量400 GPa、拉伸强度3 800 MPa。硼纤维增强环氧（V_f约60%）的拉伸模量达200 GPa（相对密度2.0），比玻璃钢拉伸模量40 GPa（密度相对1.8）大5倍，比铝合金拉伸模量70 GPa（密度相对2.7）约大3倍。据此，美国空军材料研究所将硼纤维增强环氧命名为先进复合材料（advanced composite materials，ACM），简称复合材料，借此与以往的玻璃纤维增强塑料加以区别，并且开始了用于飞机机体结构的应用研究。60年代末，已研究出硼/环氧复合材料水平尾翼和垂直安定面翼盒结构件。但是，硼纤维生产工艺复杂，成本高，价格昂贵，硼纤维粗硬，难以在结构上推广应用。

随后新研究的纤维为碳纤维，因为在化学元素周期表上碳元素居硼元素之后。1971年高强型碳纤维T300、AS4等开始小规模生产，并且价格优势日益明显。碳/环氧复合材料T300/5208、AS4/3501－6等耐湿热性能和工艺性均较好，因而在飞行器结构上得到推广应用。

树脂基体是复合材料另一个主要组分材料。在复合材料结构件固化成型过程中，树脂基体参与物理、化学反应并固化成型为结构。树脂基体固化工艺决定了结构件成型工艺和制造成本；不同树脂体系有不同工艺参数，而不同工艺方法又要求不同的树脂体系。树脂基体对纤维起支撑、保护作用并传递载荷。树脂基体性能直接关系到复合材料的使用温度和压缩性能，横向（90°）性能和纵横剪切性能（包括层间剪切强度）等基本性能，以及耐湿热性能、抗冲击损伤性能等。复合材料在飞机结构上应用得愈广，对树脂基体提出的要求也就愈多、愈苛刻。

如上所述，先进树脂基复合材料的开发研究不仅包括增强纤维和树脂基体两大组分材料研究，而且还包括相对应的固化成型工艺技术研究，以获得高性能的复合材料。

先进复合材料的开发研究与结构工程应用相结合同步进行。美国空军1975年12月颁布的飞机结构设计新规范，飞机结构完整性大纲—飞机要求，覆盖了复合材料结构。规范所述各项，对复合材料结构原则上是适用的，但是规范没有对复合材料结构规定具体要求。为了将复合材料结构扩大应用到机翼、前机身等主承力结构，1975年美国空军研究部门审定了飞机用先进复合材料的技术状态，并制定了一个1976～1992复合材料结构完整性实施大纲（Structural Integrity Roadmap），采用碳/环氧复合材料研制生产型飞机F/A-18机翼和AV-8B机翼和前机身。

为了满足军机使用性能对复合材料性能要求和指导树脂基复合材料研究，1983年NASA联合航空工业波音、道格拉斯和洛克希德三大航空公司制定了评定韧性树脂的标准试验（方法）（修订版）NASA RP 1092，即开孔拉伸（OHT）、开孔压缩（OHC）、冲击后压缩强度（CAI）以及边缘分层 G_C 等试验方法。进而于1985年制定了碳纤维/热固型韧性树脂复合材料规范，NASA1142，第一个有权威性的先进树脂基复合材料标准（材料标准规范样本）。

T300/5208碳/环氧复合材料自1973年问世后，以其预浸料符合波音BMS 8－256规范（1980年），耐湿/热性能好而广泛用于航空次承力结构件制造；但其断裂延伸率小、韧性差，其67 J/cm冲击后压缩强度CAI仅有110 MPa，冲击损伤通常采用限制设计应变水平的方法来解决。设计许用应变限定在0.3%～0.4%，是控制应变水平设计，影响了减重效果。NASA将T300/5208定为基准型碳/环氧复合材料。T300/BP907碳/高韧性环氧复合材料是继T300/5208后问世的断裂延伸率大、韧性高的材料，其67 J/cm冲击后压缩强度高达320 MPa，基本上能符合设计许用应变0.5%～0.6%、减重30%结构要求；但其耐热性太差，从而缺乏应用价值。T300/BP907在指明改进复合材料韧性方向这一点上意义深刻。所以，NASA把T300/BP907选为研究开发碳纤维韧性树脂基体复合材料的基准材料。以湿/热压缩强度为横坐标、冲击后压缩强度为纵坐标，绘制树脂基复合材料耐湿/热、冲击韧性综合评价图，见图7.1-1，由此确定了开发新型耐湿/热、高韧性复合材料性能目标（波音BMS 8－276规范，1989年）。这个目标要求指导了20世纪80年代以来先进树脂基复合材料研究。

碳纤维按照拉伸强度和拉伸模量提高30%～40%，断裂伸长率提高20%的要求，重点开发了IM6、IM7、T800H等中模量高强度碳纤维。

树脂基体则按民用飞机、军用运输机和直升机、战斗机三大类飞机的不同需求，进行发展研究。环氧树脂经过改性和增韧已形成了具有不同使用温度、不同冲击后压缩强度的树脂。战斗机机翼主承力结构的工作温度已超过了改性环氧树脂基体的工作温度，以及耐湿/热环境要求的提高，推动了开发双马来酰亚胺树脂体系，如5245C、5250－4等。

中模量高强度碳纤维与韧性环氧或双马树脂构成了当今航空结构用主要的复合材料体系。即120℃固化的环氧树脂

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

体系，180℃固化的不同使用温度、不同韧性的环氧树脂体系，高温固化加后处理的双马树脂体系等，如图 7.1-1 所示。

近 10 多年来，树脂基体研究开发的重点在降低成本的新型工艺所需树脂基体方面。一类是复合材料构件大批量自动化生产新工艺用树脂体系，如树脂转移成型工艺（RTM）用树脂体系；树脂膜熔浸成型工艺（RFI）用树脂体系等；另一类是适合复合材料构件小批量生产的低成本复合材料成型工艺用树脂体系，即低温（80℃以下）、低压（真空压力下）固化的非热压罐固化成形工艺用树脂，即 LTM 系列低温固化树脂基体。此外，还有电子束固化、光固化等新工艺用树脂等。

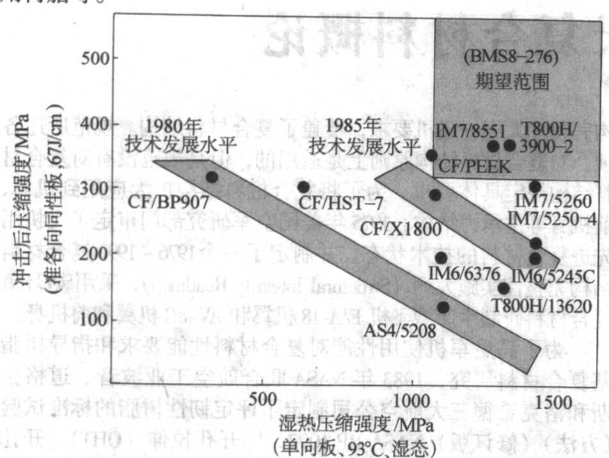


图 7.1-1　先进树脂基复合材料耐湿/热、抗冲击损伤性能综合评价图
（先进树脂基复合材料开发研究历程图）

2　先进树脂基复合材料成型工艺与制造技术特点和低成本化

金属材料零构件通常采用机械加工、压延、锻、铸等工艺方法制造，这是由金属材料可切削性、可锻性、可延展性和可熔性等固有特性所决定的。

先进树脂基复合材料成型工艺的基本原理是树脂基体和增强纤维在一定的温度、压力、时间的条件下，树脂基体经过复杂的物理、化学变化过程，并与增强纤维复合为一体，与此同时，在模具保证下形成所需形状的制品。所以，复合材料结构件一般是采用模具热压固化成型。其显著特点是结构成型的同时材料形成。

结构设计对复合材料成型工艺与制造技术有以下几点要求：

1）精确控制实现结构设计所确定的纤维铺设方向和铺层顺序；

2）可以获得高的纤维体积含量（$V_f \approx 60\%$）；

3）基体树脂分布均匀（无贫胶区和富胶区）、空隙率小（小于 2%）；

4）尺寸精确，重复性好。

按照这些要求，预浸料热压罐成型工艺技术成为首选，此外还有预浸料真空袋成型、压力带成型、模压成型等。预浸料是中间材料，纤维体积含量（或树脂基体含量）一定。通过预浸料剪裁铺层可实现精确地控制结构设计所确定的纤维铺设方向和铺层顺序，保证预浸料/热压罐法、压力带法等成型工艺方法可获得高纤维体积含量（$V_f \approx 60\%$）、力学性能优良、尺寸精确、重复性好的高质量零构件。其共固化整体成型技术可制备大型整体结构件，大大减少装配和连接工作量，提高结构效率。目前，复合材料飞机结构件主要采用此种类型成型工艺方法制造。但是，预浸料制备与贮存投资和热压设备投资大、能耗高，再加之目前仍以手工铺层为主，制造成本必然很高。

先进树脂基复合材料技术本身是一项高性能、高成本投人的高新技术，以高成本投人取得明显结构减重效果。成本问题既是困扰，又是促进复合材料技术发展的重要因素。

先进复合材料低成本技术是当前世界各国研究的重点课题，衡量标准是优异的使用性能与成本之比。技术特征是在保证高性能前提下的低成本化。发展目标是复合材料结构与铝合金结构相比，成本相当，具有竞争力，减重 20% ~ 30%。先进复合材料降低固化成型工艺成本的主要技术途径如下。

1）取消预浸料制备中间工艺环节，研究开发复合材料液态成型技术（LCM），如预成型件/树脂转移成型（RTM 技术）、预成型件/树脂膜熔浸成型（RFI 技术）等及其专用树脂。

2）将预浸料手工下料铺层工序改为高度机械化自动化的下料、自动铺带、纤维自动铺放，以提高铺层工序质量和效率，达到降低成本。当然，纤维自动铺放机设备费用昂贵，只有批量生产，方可达到降低成本的目的。

3）开发新型固化工艺，如低温低压固化成型、电子束固化成型、光固化成型等。为此需要研制相应的专用树脂，如低温（80℃以下）低压成型，再经高温（180℃）后处理的 LTM 树脂体系，其性能达到目前航空复合材料构件的性能水平。该方法重要的方面是可以大大降低模具的制造成本和可以不使用热压罐设备。

4）固化成型工艺过程的数字化模拟，以降低工艺试验研究成本。

从先进复合材料结构全寿命成本考虑，先进复合材料低成本研究计划还应包括：

1）创新结构设计，实现设计/制造一体化、设计面向制造（DFM）、结构大型整体成型（大幅度减少装配）、结构/功能一体化等；

2）改进复合材料结构维护修理技术，实现设计/制造/维护一体化（使用保障性设计）、低成本修理技术等。

先进树脂基复合材料技术发展简况，现列于表 7.1-1。

表 7.1-1　树脂基复合材料技术发展简况

研究年代	1965 ~ 1980	1985 ~ 至今
计划目标（与铝合金结构相比）	减重 15% ~ 20%（高成本代价）	减重 20% ~ 30%（成本降至具有竞争性）
研究重点	1）结构应用开发 2）高性能树脂基体和纤维研制	1）提高结构应用水平和用量 2）降低成本的结构设计/材料/制造/维修技术研究开发
技术特征	1）经典层合板理论 2）气动弹性剪裁综合优化设计 3)预浸料/热压罐成型为主（包括共固化成型） 4）手工劳动比重大	1）设计/制造一体化（D/MI） 2）结构大型化、整体化 3）成型工艺（含固化工艺）简化、数字化，降低材料、能源消耗和模具成本 4）提高机械化、自动化程度，大幅度减少手工劳动 5）改进维护修理技术
材料与结构性能提高措施	树脂改性、增韧为主（纤维面内二维增强）	纤维预成型件三维增强

3　先进树脂基复合材料特有性能的表征

材料性能是材料研究开发和工程化应用的前提。先进复合材料问世后，为了开发统一的材料规范和材料性能数据库，美国政府、军方和工业界于20世纪60年代末，联合成立了军用手册MIL-HDBK-17聚合物基复合材料协作组织，并于1971年1月颁布了MIL-HDBK-17A聚合物基复合材料，规范统一树脂基复合材料性能表征和标准试验方法，格式化给出材料性能数据，以指导复合材料研究开发和工程化应用。

先进复合材料性能表征由其固有的多相组分构成和固化工艺成型以及对使用环境因素（湿/热、冲击等）敏感、破坏模式多样、损伤扩展往往缺乏规律性、数据较分散等特点，使其性能有许多独特的性能表征形成和表征参量。由于组分材料树脂基体和增强纤维已有单独篇章论述，故本篇不再重述。

3.1　结构复合材料性能表征与数据表达准则

(1) 结构复合材料性能表征

结构复合材料性能表征涉及到组分材料（纤维、基体）、中间材料（预浸料）、单层、层合板，结构元件等层次，同时，所表征的性能又涉及到材料基本的化学、物理、力学性能，以及与工艺（包括质量控制）和使用相关的性能，如图7.1-2所示。但是，从结构设计考虑，主要介绍单层和层合板的物理和力学性能表征参量。

单层　⇒	层合板　⇒	层合结构
纤维 -----　（界面） 基体	铺层角θ 铺层比 铺层顺序	构形 开口、机械加工 连接
正交异性 E_1　E_2　ν_{12}　G_{12} X　X′　Y　Y′　S α_1　α_2 β_1　β_2	可设计性 $\left[\begin{array}{c\|c} A & B \\ \hline B & D \end{array}\right]$ $\left[\begin{array}{c\|c} \alpha & \beta \\ \hline \beta^T & \delta \end{array}\right]$	独特的破坏模式 湿/热影响 —强度、刚度下降 冲击损伤、分层 —强度、刚度陡降 疲劳(R=−10、−1、−0.1)
	对称、反对称、非对称 均衡、非均衡	—多种疲劳损伤形式 扩展缺乏规律性 刚度下降
基体　T_g 吸湿	层间性能 • 短梁层间剪切强度 • 层间剪切强度 • Ⅰ型层间断裂韧性 • Ⅱ型层间断裂韧性	与结构特征相关的性能 • 开孔拉伸强度 • 开孔压缩强度 • 充填孔拉伸强度 • 充填孔压缩强度 • 挤压强度 • 冲击后压缩强度CAI • 准静态压痕力 （损伤阻抗）

图7.1-2　单层、层合板、层合结构三层次性能示意图

物理性能表征参量有：纤维含量（一般为体积分数$V_f \approx 55\% \sim 60\%$）；孔隙率（<2%）；玻璃化转态温度（干态和湿态）；线胀系数/10^{-6}℃$^{-1}$（0°和90°两个方向）。

1）基本力学性能有9个参量，即设计用复合材料工程常数（若拉伸和压缩模量不等，则有11个参量）；纵向拉伸和压缩模量/GPa和强度/MPa；横向拉伸和压缩模量/GPa和强度/MPa；主泊松比；纵横剪切模量/GPa和强度/MPa。

2）环境因素（湿/热）对基本力学性能的影响（性能保持率是结构设计十分关心的性能）。

3）疲劳性能（R=0.1、−1、−10）S−N曲线。

4）层间性能：短梁层间剪切强度、层间剪切强度、Ⅰ型、Ⅱ型层间断裂韧性。

5）与结构特征相关的性能：开孔拉伸强度/MPa；开孔压缩强度/MPa；充填孔拉伸强度、充填孔压缩强度、挤压强度、冲击后压缩强度（CAI）/MPa；准静态压痕力（损伤阻抗）。

目前，通常以冲击能量6.7 J/mm，CAI值，来判别复合材料抗冲击损伤性能高低。

CAI值在193 MPa下为低韧性复合材料；193～255 MPa为韧性复合材料；255 MPa以上为高韧性复合材料。波音公司BMS8−276标准要求民机结构用复合材料6.7 J/mm冲击能量的CAI值大于320 MPa。

设计关心的短梁层间剪切强度/MPa，是一个工艺和质量监控性能。至于材料研究关心的弯曲模量/GPa和弯曲强度/MPa，主要用于材料筛选、耐介质性能评定和工艺监控随炉件试验。因为弯曲试验试样几何形状简单，易加工，试验易操作，而且结果具有可比性。

(2) 结构复合材料性能表达准则

材料性能是材料在给定外界条件下的行为参量。材料性能数据是材料性能的数字化表征，即通过材料性能试验测得的性能水平体现。

材料性能数据的作用如下。

① 表征材料的性能水平，材料性能数据高低正是材料性能优劣的反映。

② 材料研究与材料应用的桥梁。

应用对材料的需求通过材料性能数据指标提出，材料研究成果又通过材料性能数据体现，因此，材料性能数据成为联系两者的纽带。

③ 材料研制与发展历程的记录或表述。

④ 材料选用和结构设计的依据。

性能数据的基准值有A基准值、B基准值、典型值和S基准值。

强度性能数据复合材料采用B基准值或典型值给出。

模量、疲劳、断裂、持久、蠕变以及物理性能等一般采用典型值给出。

3.2　复合材料力学性能特点

从结构应用角度分析，复合材料力学性能与金属材料相比，有以下特点。

① 材料基本性能呈方向性和线弹性特征　金属材料通常是各向同性材料，有屈服或条件屈服现象。而先进复合材料单层性能具有明显的方向性。单向板沿纤维方向力学性能远高于垂直纤维方向（横向）性能和纵横剪切性能（高约1～2个数量级），并且直至断裂，其应力−应变呈线弹性关系。分析证明，其偏离纤维方向的力学性能可以在纵向性能和横向性能之间有规律性变化，而且会出现特殊的拉-剪耦合现象，同样热/湿膨胀系数等物理性能也有方向性。

② 层合板刚度和强度性能可“剪裁”，但层间强度低，对垂直层合板平面的载荷敏感　层合板性能可以利用层合板理论，选择每个单层铺设角、铺层比、铺层顺序，即设计者通过安排每层纤维的取向获得所需的刚度和强度性能，恰似量体裁衣，故称剪裁设计。层合板性能剪裁设计，不仅可以获得所需的面内刚度和弯扭刚度，而且还可获得独特的面内（拉伸、压缩、剪切）与面外（弯曲、扭转）之间的耦合刚度。这是复合材料特有的耦合效应，是翼面气动弹性剪裁的基础。

层合板层与层之间的强度，即垂直层合板平面方向强度，是由树脂基体和界面强度决定的，因此层间拉伸强度和层间剪切强度很低，比面内强度低1～2个数量级，因此，对垂直层合板平面载荷敏感。

③ 对湿热环境敏感　湿热环境下，树脂基体会吸收少量水分（增强纤维中只有芳纶吸收水分）。所吸收水分引起复合材料构件尺寸发生变化（湿膨胀），玻璃化转变温度T_g

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

下降（最高使用温度下降），以及与基体和基体-纤维界面相关的压缩和剪切力学性能下降。目前，湿/热环境条件下复合材料压缩性能已成为筛选树脂基体的重要指标之一。

④ 主要缺陷/损伤形成——分层和冲击损伤　裂纹是金属结构主要损伤形式，并根据裂纹萌生、扩展、断裂过程研究，建立了金属结构的耐久性与损伤容限要求和设计分析技术。

复合材料结构在制造和使用过程中，可能出现多种缺陷/损伤形式，如孔隙率超标、分层、表面划伤、不合格（机械加工）孔、外来物冲击损伤等。分层是表面不可检的层与层之间的分离。分层可使复合材料层合结构性能，特别是压缩强度明显下降。外来物冲击损伤按目视检查（或冲击能量）又可分目视勉强可检损伤（BVID）（低能量冲击损伤）、目视可检损伤（VID，EVID）（中等能量冲击损伤）和穿透性损伤（高能量冲击损伤）。冲击损伤一旦发生，复合材料层合结构压缩承载能力随之即突然下降。因此，分层和冲击损伤成为复合材料结构的主要缺陷/损伤形式。质量控制允许（尺寸）的分层和目视勉强可检损伤归结构耐久性研究；超过允许尺寸的分层和目视可检损伤、穿透性损伤归结构损伤容限研究。目前，冲击后压缩强度（CAI）已成为筛选树脂基体的另一个重要指标。

复合材料损伤扩展是由可能发生的基体开裂、界面脱胶、分层和纤维断裂等多种破坏形式无规则扩展及其组合累积的结果，往往是缺乏规律性的，使复合材料结构耐久性和损伤容限分析十分困难。

⑤ 优异的疲劳性能　复合材料试样试验结果，S－N 曲线相对比较平坦，条件疲劳极限与静强度之比可达 0.6，甚至更高。

⑥ 性能数据分散系数比金属材料大。

3.3　层合板物理性能表征

单层和层合板的物理性能表征主要有纤维体积含量、树脂体积含量、密度、单层厚度、孔隙率、玻璃化转变温度、吸水性、线胀系数、湿膨胀系数等。

① 纤维体积含量　层合板中纤维所占体积百分数（%），是确定层合板性能的参数之一。取一个与纤维轴向垂直的截面，累积纤维所占总截面积与观测的截面积之比，即为该试样的纤维体积含量 V_f。测试方法：GB/T 3366—1982 碳纤维增强塑料纤维体积含量检测方法（显微镜法），结构用层合板纤维体积含量为 60%～65%。

② 树脂体积含量　层合板中树脂所占体积百分比（%）。由于层合板中，孔隙率仅为 1%左右（小于 2%），所以，树脂体积含量 V_m 与纤维体积含量之和可近似为 1。这样，树脂体积含量大小也就给出了纤维体积含量，而成为说明层合板性能的参数之一。通常采用萃取法或灼烧法测定，其测试原理同预浸料树脂含量测试。测试标准：GB/T 3855—1983 碳纤维增强塑料树脂含量试验方法。GB/T 2577—1981 玻璃纤维复合材料树脂含量试验方法。$V_m \approx 1 - V_f = 35\% \sim 40\%$（固化后）。

③ 孔隙率　层合板中夹杂空气、气体或空腔的总和体积所占的体积百分比，是复合材料质量控制参数之一。可采用显微镜观测截面表面状态或组分材料质量体积换算方法确定。测试方法：GB/T 3365—1982 碳纤维增强塑料孔隙含量检验方法（显微镜法）；JC/T 287—81 玻璃钢孔隙含量试验方法。孔隙率应小于 2%，一般为 1%左右。

④ 玻璃化转变温度　层合板聚合物基体在一定升温速率下达到一定温度值时，其模量-温度曲线出现急速下降拐点，在此温度附近，表征聚合物基体从一种硬的玻璃状的脆性状态转变为柔韧的弹性状态，物理参数出现不连续的变化，此种现象称为玻璃化转变，所对应的温度为玻璃化转变温度（T_g,℃），是确定该复合材料最高使用温度的依据。不同的树脂体系玻璃化转变温度是不同的，详见树脂体系一节。

⑤ 吸水性　层合板饱和吸水一般增重 1%～1.2%。

⑥ 线胀系数　层合板线胀系数是正交异性的，碳/环氧线胀系数（$10^{-6}K^{-1}$），$\alpha_1 \approx 0$、$\alpha_2 \approx 22$。

⑦ 湿膨胀系数　层合板吸水后湿膨胀系数同样是正交异性的，碳/环氧湿膨胀系数 $\beta_1 \approx 0$、$\beta_2 \approx 0.6$。

编写：杨乃宾（北京航空航天大学）

第2章　先进树脂基复合材料的成型工艺与制造技术

1　先进复合材料成型工艺与制造技术的特征与分类

(1) 先进复合材料成型工艺与制造技术特征

先进树脂基复合材料成型工艺与制造技术主要技术特征有以下几点：

① 成型工艺过程应保证实现复合材料结构设计所规定的纤维取向和铺层顺序；

② 可以实现高纤维体积含量（$V_f \approx 60\%$）；

③ 基体树脂分布均匀，无富胶或贫胶现象；

④ 尺寸精度高，厚度尺寸可以控制；

⑤ 严格的工艺规范和质量保证体系。

树脂基复合材料固化成型温度、压力、时间三大要素所涉及的升温速率、保温时间、加压点与加压时间、降温速率都有严格规定。同时，整个固化体过程都有行之有效的质量保证措施，以确保制件质量稳定。

(2) 先进树脂基复合材料成型工艺与制造技术方法分类

先进树脂基复合材料成型工艺与制造技术方法可以分为纤维预浸成型和预成型件/液态成型两大类，如图7.2-1所示。

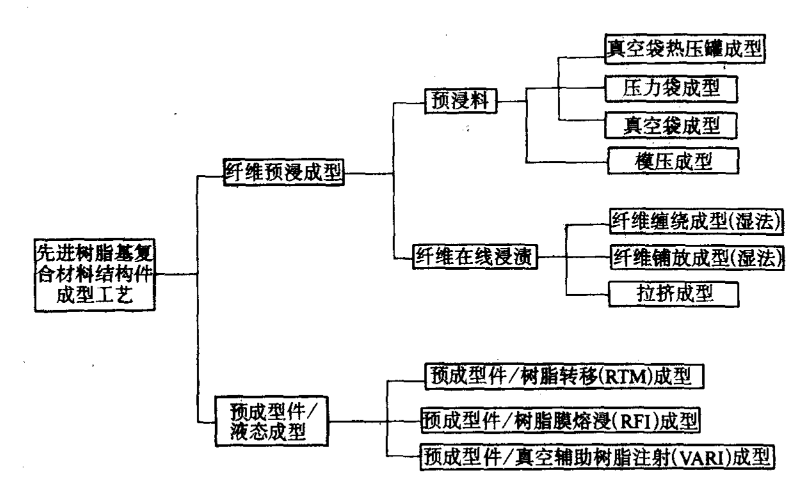


图7.2-1　先进树脂基复合材料成型工艺与制造技术方法分类示意图

1) 纤维预浸成型工艺　纤维预浸成型工艺方法特点是增强纤维与树脂基体预先浸渍组合在一起后，再进行模具上铺设、赋型固化成型制件。纤维预浸树脂可以制成预浸料中间材料，贮存备用；也可以纤维在生产线上，浸渍树脂后即刻进行模具上铺放或经模具赋型固化成制件。

预浸料/真空袋－热压罐成型工艺和压力袋、真空袋成型工艺，同属于袋压半模（只有阴模或阳模）成型工艺。三者主要差异在于工作压力、温度设备条件不同，预浸料模压成型工艺是闭合模具（组合模具）模胎过盈加压或膨胀橡胶、气囊内部加压成型，采用模具加热或烘箱加热固化成型。

纤维在线浸渍的预浸成型工艺主要有纤维浸渍树脂后，即刻铺放在芯模上的缠绕成型工艺，或即刻铺放在模具表面的纤维铺放成型工艺，两者差异在于纤维缠绕要求纤维张力控制，纤维必须短程铺放，而纤维铺放工艺没有这个要求，两者再经工艺组合后，放入烘箱内加热或放入热压罐中加热，加压固化成型。

拉挤成型工艺是另一种纤维在线浸渍工艺，纤维浸渍树脂后即刻通过模具赋型，并加热固化成型。

2) 预成型件/液态成型工艺　预成型件/液态成型工艺方法特点是增强纤维首先作成与制件相同的预制件，然后将预制件放入组合模具内，再将树脂基体注入预制件，经模具赋型，加热、加压固化成型。

RTM工艺，树脂是在制件面内流动注入预制件的，一般制件纤维含量较低，$V_f = 20\% \sim 45\%$；RFI工艺中，树脂膜加热熔化后沿制件平面垂直方向流渍到预制件内。RTM工艺和RFI工艺均需采用组合模具。

VARI工艺是RTM工艺的发展，采用半模加真空袋，借助抽真空辅助树脂在预制件平面内流动注入预制件，可以获得高纤维体积含量的制件，而且制件缺陷低。

预成型件/液态成型工艺技术是目前迅速发展的工艺技术。

RTM衍生的工艺技术有：VIMP（Variable Infusion Molding Process）、TERTM（Thermal-Expansion RTM）、RARTM（Rubber-Assisted RTM）、RIRM（Resin Injecton Recircutation Molding）、CRTM（Continuous RTM）CIRTM（Co-Injection RTM）等。

VARI类工艺技术有：VARI（Vacuum-Assisted Resin Injection）、VARTM（Vacuum-Assisted RTM）、VRTM（Vacuum RTM）、VIP（Vacuum Injection Process），还有同类专利技术SCRIMP（Seeman's Composites Resin Injection Molding Process）以及UVRTM［Ultra-Violet（Cure）RTM］。

2　预浸料制备工艺

预浸料是在严格控制的条件下用树脂基体浸渍连续纤维或织物制成的树脂基体与增强体的组合物，是制造复合材料的中间材料，可直接用以制造各种复合材料构件。预浸料的优劣关系到复合材料的质量，因此，预浸料对复合材料的应用和发展具有重要意义。

目前预浸料制造已成了一种专门的工艺技术，实现了预浸料专业化、自动化生产，保证产品质量稳定。另外，预浸料品种多样，能够满足不同成型工艺方法对各类预浸料的需求。不同规格、品种，不同性能的预浸料已商品化。

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

(1) 预浸料的基本要求和使用特点

1) 预浸料的基本要求　预浸料是复合材料性能的基础，复合材料成型时的工艺性能和力学性能取决于预浸料的性能。通常对预浸料的基本要求如下。

① 树脂基体和增强体的匹配性好　即增强体表面经过处理和树脂基体相容，以使复合材料有优良的层间强度。

② 具有适当的黏性和铺覆性　黏性不宜太大，以便铺层有误时可以分开重新进行铺贴而预浸料又无损坏；黏性也不能太小，以使在工作温度下两块预浸料能粘贴在一起不致分开。复杂形状或曲率大的构件，要求预浸料在一定的外力作用下，能服贴地粘贴在模具上，去掉外力也不会反弹从模具脱开。

③ 树脂含量偏差应尽可能低　至少控制在 ±3% 以内，以保证复合材料纤维体积含量和力学性能的稳定性。对于非吸胶预浸料尤其是这样，希望树脂含量偏差能控制在 ±1% 以内。

④ 挥发分含量尽可能小　一般在 2% 以下，以降低复合材料中的孔隙含量，提高复合材料的力学性能。主要承力构件预浸料的挥发分含量要求控制在 0.8% 以下。

⑤ 具有较长的贮存寿命　通常要求室温下的黏性储存期大于 1 个月，-18℃下大于 6 个月，以满足复合材料铺贴工艺和力学性能要求。

⑥ 固化成型时有较宽的加压带　即在较宽的温度范围内加压，都可得到满意的复合材料构件而对性能无明显影响。

⑦ 有适当的流动度　层合件用预浸料的树脂流动度可以大一些，以便树脂均匀分布并浸透增强材料；夹层结构面板用预浸料的树脂流动度应比较小，以使面板和芯材能牢固地结合在一起。

2) 预浸料的使用特点

先进复合材料使用预浸料具有以下特点。

① 可以正确控制增强体的含量和排列。因为在预浸过程中准确控制了树脂含量，固化时树脂流出很少。按设计要求铺层，即可保证增强体排布。制品可以局部加强，通过改变预浸料层数，能够制得不同厚度的制品。

② 预浸料是干态材料，容易铺层。

③ 制品表面质量高。因为预浸料浸渍完全，无气泡。

④ 预浸料作为中间材料有利于文明生产和安全生产。

⑤ 制造工序较多，价格昂贵。

(2) 预浸料的原材料

预浸料的原材料包括增强体和基体，主要辅助材料是离型纸和具有不同颜色的压花聚乙烯薄膜。

1) 对增强材料的要求　预浸料用增强体主要是碳纤维、芳纶、玻璃纤维及其织物。其他纤维如硼纤维、超高分子量聚乙烯纤维、碳化硅纤维等在目前结构复合材料中使用较少。

作为预浸料的增强材料通常应满足以下要求。

① 具有高的强度和模量，断裂伸长率大，且性能的分散性应尽可能小。

② 纤维的线密度或织物的面密度要稳定。

③ 纤维经过表面处理，和树脂结合有较佳的界面性能。

④ 纤维经过上浆处理，上浆剂和基体树脂相容性好，在保证其他性能的前提下，上浆剂含量要少，以利于浸胶，通常在 1% 左右。

⑤ 单向预浸料所用纤维应是无捻或解捻纤维，以利于浸胶时纤维分散。

⑥ 无毛团、断丝，尽可能没有毛丝。

作为增强材料的各类纤维，选用时应从表 7.2-1 所示其主要性能优劣，对比诸方面加以考虑。

表 7.2-1　纤维选择应考虑的主要性能优劣对比

纤维	成本	密度	刚度	强度	韧性	耐热性	抗冲击
E 玻璃纤维	优	差	差	中	良	良	良
S 玻璃纤维	良	中	中	良	良	优	良
芳纶	中	优	良	良	优	差	优
碳纤维	差	良	优	优	差	中	差
硼纤维	差	差	优	优		优	

2) 对树脂基体的要求　对树脂有一定要求，选择范围较窄，通常在室温应是半固态到固态，黏度小的树脂尚需增黏。溶液法制预浸料树脂应能溶于常用低沸点溶剂中。

不同树脂基体预浸料的制备方法不同。预浸料对树脂基体的要求见表 7.2-2。

表 7.2-2　预浸料对树脂基体的要求

性能	要　求
力学性能	强度高、模量高、韧性好
工艺性能	成型温度低，压力小，时间短 预浸料加压带宽，适于共固化成型，适于零吸胶工艺 黏性适中，铺覆性好 挥发分低，对人无伤害
耐热性	玻璃化温度适当高，湿热性好
耐环境性能	对水、化学药品、油类抗耐性能良好
燃烧性能	低烟、低毒、低热释放速率
储存性能	储存寿命长

复合材料大型结构件的制造，通常需要较长的时间，在预浸料状态下储存和工作花费的时间较多，在常温下 1 个月左右、-18℃12 个月以上的储存期内，要求预浸料的性能不变，这主要取决于树脂基体的性能。

预浸料的挥发分含量和树脂流动性均影响到复合材料的孔隙含量。挥发分含量高，成型后的复合材料难免残留部分溶剂；树脂熔融黏度大、流动性差，不利于对纤维的浸润，成型复合材料的拐角处往往有贫树脂现象，这些都会造成复合材料孔隙增大，严重降低复合材料的力学性能。

希望树脂的固化温度低、固化时间短。但一般的规律是固化温度随树脂基体耐热性能的提高而增加，固化时间随固化温度的提高而缩短。目前，180℃左右的固化温度还是可以接受的。

树脂基体本身和所用溶剂对工作环境和人体安全不应有严重的危害。

根据上述情况，树脂基体选择时，要考虑的因素很多，必须结合复合材料的要求，具体分析，对多种性能进行综合平衡，见表 7.2-3。

表 7.2-3　不同类型树脂基体的基本性能优劣对比

树脂	固化温度/℃	工作温度/℃	工艺性能	流动性	湿热力学性能	断裂韧性	阻燃性
环氧	121~177	80~177	优	低~高	差	良	差
酚醛	~170	~200	优	中~高	差	差	优
氰酸酯	~177	~200	优	低~高	良	差	优
双马	~230	~260	良	低~高	良	差	优
聚酰亚胺	~316	~371	差	低~高	良	差	优

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

3）对离型纸的要求　离型纸是预浸料和复合材料工艺过程用的辅助材料，虽然不进入复合材料构件，但对预浸料的性能却有重要影响。预浸料用离型纸是表面涂有防粘层的牛皮纸，其主要要求如下。

① 具有足够的拉伸强度和撕裂强度，使用中不断裂。

② 预浸料可从离型纸表面方便取下，不残留剩余物。

③ 离型纸又要和预浸料结合牢固，不脱落，不被常用低沸点溶剂所溶解。

④ 具有良好的尺寸稳定性，且不随环境温度、湿度而变化。厚度稳定均匀，分差尽可能小，以利于树脂基体含量的闭环自动控制。

⑤ 双面离型纸两面的脱模能力应有差别，即粘贴预浸表面的脱模能力，应较未粘贴表面为差。

为了满足上述要求，美国主要离型纸厂家 Daubert 公司和 AKrosil 公司采用不同基纸，发展了多种涂覆技术，制得了性能不同、用途各异的离型纸。

（3）预浸料的制备工艺

制备预浸料即是用树脂浸渍纤维（或织物）的过程，所采用的工艺方法随树脂基体类型不同而异。热固性树脂基体预浸料的制备方法比较成熟。

热固性树脂基体预浸料的制备目前主要采用两种工艺方法，即溶液浸渍法和热熔法。

1）溶液浸渍法　溶液浸渍法是把树脂基体各组分按规定的比例，溶解于低沸点溶剂中，使其成为具有一定浓度的溶液，然后将纤维束或织物以规定的速度通过树脂基体溶液，使其浸上定量的树脂基体。该法必须有除去溶剂的工序，并通过加热使树脂基体处于 B 阶段，得到合适的黏性。

溶液浸渍法还可区分为辊筒缠绕法和多束纤维或织物连续浸渍法。

① 辊筒缠绕法工艺过程　将纤维束通过树脂基体溶液的胶槽，经过几组导向辊，除去多余的树脂，随后平行缠绕在辊筒上，最后沿辊轴方向切开，即可得到一张单向预浸料。其长度取决于辊筒的直径。这种工艺效率较低，适于新产品研究和开发。以一束纤维、少量树脂即可制备预浸料，并能够评价树脂基体和纤维乃至复合材料的性能。

② 多丝束或织物连续浸渍法工艺过程　从纱架引出纤维束，调节每束纤维张力使之基本相等，经过整经、分散和展平，进入浸胶槽，通过挤胶除去多余的树脂，随后进入烘干炉，使溶剂挥发，再经检测装置检查树脂含量和预浸料质量，最后用离型纸或压花聚乙烯薄膜覆盖并收卷。多丝束连续浸渍工艺可以采用卧式预浸机，也可采用立式预浸机，前者由于占地面积大，加之预浸料要通过长距离的加热通道，工艺困难，质量难以保证，目前广泛采用的是立式工艺和设备。图 7.2-2 是溶液法卧式预浸过程示意图，图 7.2-3 是溶液法立式预浸过程示意图。

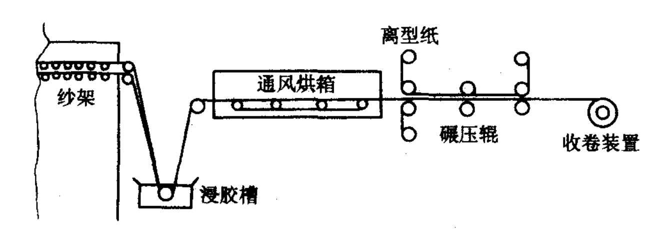


图 7.2-2　溶液法卧式预浸过程示意图

溶液浸渍法预浸料的树脂含量取决于胶槽中树脂基体溶液浓度、增强材料的线速度和挤胶辊的间距。前者随预浸工艺的进行，溶剂不断挥发，树脂基体溶液浓度一直在增大，预浸料树脂含量相应增加，为此，设备应包括一个具有足够容积的树脂基体溶液贮罐，使胶槽和贮罐的树脂基体溶液不断循环。同时，贮罐中有补充溶剂和测定溶液浓度系统，从而保证胶槽中溶液浓度基本不变。工艺过程的线速度和挤胶辊间距可直接调节。通过上述措施，预浸料树脂含量一般可以控制在 ±3% 以内，严格控制还可达到 ±2%。

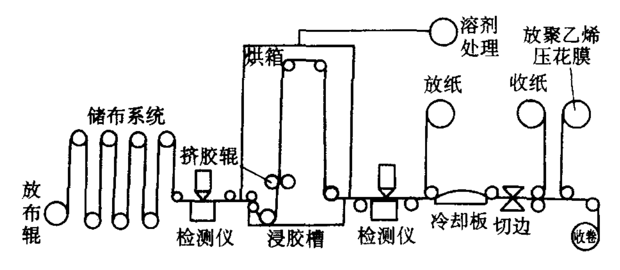


图 7.2-3　溶液法立式预浸过程示意图

溶液浸渍法的优点是增强材料容易被树脂基体浸透；可以制造薄型预浸料，也可制造厚型预浸料；设备造价相对较低。缺点是需要干燥炉除去溶剂或进行溶剂回收，处理不当会引起燃烧或引起环境污染；预浸料往往残留一定量的溶剂，成型时易形成孔隙，影响复合材料性能。

2）热熔法　热熔法是在溶液浸渍法的基础上发展起来的，以免去溶液浸渍法因溶剂带来的诸多不便。这一方法是预浸料制备工艺的一大进步，正迅速得到推广和应用。目前发达国家的专业化预浸料公司大都采用热熔法制备预浸料，特别是主承力结构用的预浸料。

热熔法因其工艺步骤不同，又可分为直接热熔法（也称一步法）和膜胶压延法（也称两步法）。前者是将树脂基体置于胶槽中，加热到一定温度，使树脂熔融，然后将纤维束依次通过展开机构、胶槽、几组挤胶辊、重排机构，最后收卷，典型预浸过程见图 7.2-4。该工艺要求树脂基体有良好流动性，在不高的温度下呈流动态，有利于浸润纤维。该法主要用于制备粗纱或窄带预浸料，作缠绕构件用。通常预浸料树脂含量低，控制精度高。如直升机桨毂系统夹板用单向粗纱预浸带，树脂含量 23%，控制精度 ±1%。后者是目前广泛采用的方法，是生产预浸料的第一选择。该法一般包括制膜和预浸两个步骤。图 7.2-5 是制膜工艺的示意图。即先将树脂基体置于混合器中充分混合，待加热到最佳涂膜温度后，用电动机驱动的计量泵或通过压力将树脂基体输送到涂胶辊，调节涂胶辊的间距和离型纸的运行线速度，可以制得不同厚度的胶膜。用 β 射线仪检测胶膜的厚度或胶膜的面密度，通过冷却板降低胶膜的温度，尽量减少其固化程度，随后收卷、包装，存放于冷库待用。图 7.2-6 为膜胶预浸过程的示意图。从纱架引出纤维，调节张力后，通过筐子集束、展平到规定的宽度，从上、下胶膜辊引出预先制好的胶膜，并和纤维形成夹芯结构，依次通过几组热压辊，使树脂基体熔融，纤维嵌入树脂基体中。经过冷却段，降低预浸料温度和覆盖聚乙烯薄膜后，切边、收卷，制得预浸料。

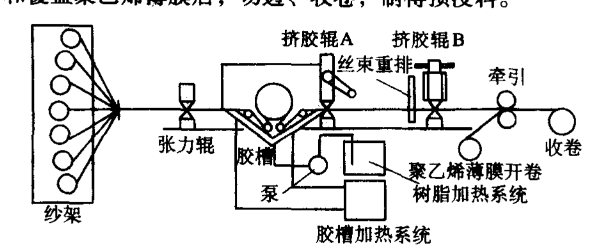


图 7.2-4　直接热熔法预浸过程示意图

热熔浸渍法的优点是过程线速度大、效率高；树脂含量容易控制；没有熔剂，预浸料挥发分含量低，工艺安全；不

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

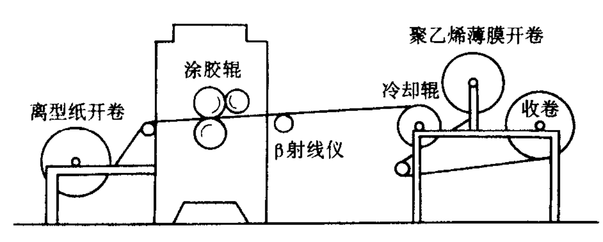


图 7.2-5 制膜工艺示意图

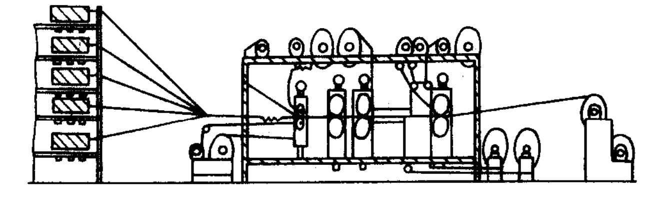


图 7.2-6 膜胶预浸过程示意图

需要干燥炉，减少了环境污染；制膜和浸渍过程可以分步进行，减少了材料特别是昂贵增强材料的损失；且这种工艺预浸的外观质量也较好。缺点是厚度大的预浸料特别是织物难于浸透，高黏度的树脂难于浸渍，离型纸和薄膜用量较大。

溶液浸渍法和热熔浸渍法各有利弊，可以互相补充，将会长期同时存在，以适应不同要求。但是，趋向于热熔法使用愈来愈多。国外对热熔法制备预浸料实现了工艺过程的自动监控，在制膜阶段采用计算机控制胶膜厚度，保证了树脂含量的均匀性，控制精度可使预浸料树脂含量偏差在±2%。

为了兼容溶液法和热熔法的功能和两种方法的优点，NASA 兰利研究中心研制成功多用途预浸机，该设备既可用溶液浸渍法制备预浸料，也可采用热熔预浸工艺。设备示意图见图 7.2-7。

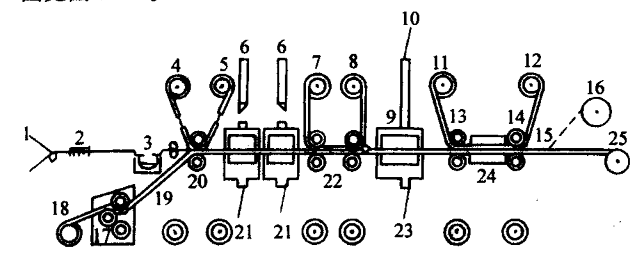


图 7.2-7 多用预浸机示意图

1—纤维架；2—筘子；3—浸渍槽；4—顶纸开卷；5—顶纸收卷；6—空气和溶剂的排出或回收；7—顶纸开卷；8—顶纸收卷；9—烘炉；10—空气和溶剂的排出或回收；11—顶纸开卷；12—顶纸收卷；13—压辊；14—牵引辊；15—切刀；16—切刀；17—反向涂覆辊；18—底纸开卷；19—涂覆的树脂膜；20—压辊；21—空气或惰性气体；22—压辊组；23—空气或惰性气体；24—冷却器；25—产品

3）预浸料的质量控制　对于热固性树脂预浸料而言，在制造过程中，运输、储存期间均会发生化学变化。因此，对预浸料必须进行严格的质量控制。国外已形成一整套严密的质量控制程序和方法，建立了保证预浸料制备过程各阶段性能和试验方法的标准，可以确保预浸料质量。通常预浸料的研究开发和质量控制过程见图 7.2-8。

生产线上预浸料的质量控制主要是控制预浸料的树脂含量，使其均匀、稳定和偏差尽可能小。

用溶液浸渍法制备预浸料，预浸料机上装有软 X 射线仪，用以测定和控制树脂含量。通过调节挤胶辊的位置或距离，改变预浸料在挤胶辊上的包角，控制预浸料的树脂量。

采用热熔预浸工艺制备预浸料，在预浸机上装有 β 射线仪，在制膜阶段沿胶膜宽度方向反复扫描，利用胶膜厚度不

拉伸性能
捻度
外观
上浆剂
增强体
树脂
单向拉伸性能
高压液相色谱分析
红外光谱分析
核磁共振谱
差示扫描量热分析
流变性能
浸渍
β射线仪
预浸料
物理性能
固化
工艺性能
复合材料
基本力学性能
破坏形貌
热重分析
其他性能(疲劳、蠕变性能)

图 7.2-8 预浸料的研究开发和质量控制程序

同对 β 射线透过能力的差异，表征其树脂含量。

制备预浸料用原材料如纤维、树脂、固化剂、改性剂、离型纸等都必须按技术标准进行检验，符合要求后才可使用，以保证预浸料质量的稳定。

预浸料的环境控制包括工作环境、储存环境和使用环境的控制。控制因素主要是温度、湿度和介质。制备和使用预浸料的环境温度应在 20℃左右。预浸料的储存温度一般在 -18℃，这样可以保证预浸料有较长的储存寿命。

温度对预浸料性能的影响尤为严重，在制备和使用芳纶预浸料时，湿度要求更加严格，通常控制在 45%～50%。

预浸料成品的质量控制就要检查其化学组成、物理性能、工艺性能及制成复合材料的部分力学性能，详见图 7.2-9。通常预浸料质量变化首先表现在物理性能的改变，随之影响预浸料的工艺性能。试验表明，只要预浸料的工艺性能满足使用要求，制成的复合材料力学性能一般无显著变化。通常预浸料主要检查以下项目：树脂含量、挥发分含量、树脂流动度、凝胶时间、黏性、铺覆性。

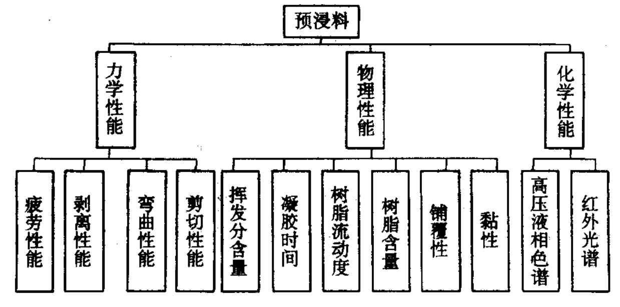


图 7.2-9 预浸料的成品主要检验项目

4）预浸料的类型　按物理状态分类，预浸料分成单向预浸料、单向织物预浸料、织物预浸料；按树脂基体不同，预浸料分成热固性树脂预浸料和热塑性树脂预浸料；按增强材料不同，分成碳纤维（织物）预浸料、玻璃纤维（织物）预浸料、芳纶（织物）预浸料；根据纤维长度不同，分成短纤维（4.76 mm 以下）预浸料、长纤维（12.7 mm）预浸料和连续纤维预浸料；按固化温度不同，分成中温固化（120℃）预浸料、高温固化（180℃）预浸料以及固化温度超过 200℃的超高温预浸料等。

单向织物预浸料是指纤维排列主要是径向，通常其比例超过 90%，仅有少量横向纤维，或单向预浸表面覆盖一层

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

厚度很薄的玻璃纱布，目的是使单向预浸料不易分散开，改善其工艺性，俄罗斯用于主承力构件的预浸料多属前者。日本、韩国及欧洲体育用品用的预浸料，部分属于后者。

窄带预浸料是指宽度几毫米或几十毫米的单向预浸料，一般用于纤维铺放或缠绕复合材料构件，不作铺层使用。

(4) 预浸料性能

预浸料的性能通常包括树脂和预浸料的物理性能、化学性能、缺陷规定和尺寸要求、工艺性能、层合板和夹层结构的物理性能、层合板和夹层结构的力学性能、层合板和夹层结构的燃烧性能、电性能、储存性能等。随使用领域、增强材料和树脂基体的不同，预浸料的类型、类别、级别和规格各异，要求的性能也不一样。

1) 树脂和预浸料物理性能　树脂含量：以树脂的质量分数表示，其控制精度为溶液浸法 ±3%；热熔法 ±2%；直接热熔法制的窄带预浸料 ±1%。

挥发分含量：溶液浸渍法一般控制在2%以下，热熔法通常控制在1%以下。但聚酰亚胺为基体的预浸料挥发分含量高达5%～10%。

树脂流动度：一般5%～25%。

凝胶时间及温度-凝胶时间曲线。

树脂基体黏度和黏度-温度曲线。

单位面积纤维质量：必须给出控制精度，一般单向预浸料为 ±5%，织物预浸料大约为 ±10%。

黏性：不能太大，也不能无黏性，一般常温下不粘手、易铺贴、铺层失误时，还可小心分离开来，重新铺贴并对性能无影响为度，即能自粘并能贴住。

铺覆性：预浸料应柔软，适于复杂结构件的铺层。

2) 化学性能

红外光谱图（IR）：预浸料标准中给出标准光谱图，标示未固化树脂的结构和化学组成，可以检查树脂基体配方有无污染，是否发生变化。

高压液相色谱（HPLC）：是保证预浸料质量最通用的手段之一。可以确定树脂基体的化学成分，定量检查其浓度。

凝胶渗透色谱（GPC）：确定树脂的相对分子质量及其分布。

差示扫描量热分析（DSC）：可以给出预浸料成分的大量信息，如 T_g、热焓、树脂基体B阶段的程度、固化过程开始、峰顶及终止时的温度等。

3) 工艺性能

① 固化工艺的适应性　预浸料对多种复合材料成型工艺的适应性，如模压法、热压罐法、真空成型、自动铺带工艺等。

② 固化工艺参数　在保证性能前提下，成型温度尽可能低；成型压力尽可能小；成型时间尽可能短；加压带尽可能宽。

③ 铺贴性能好　黏性适中，铺覆性好。

④ 制备蜂窝夹层结构的适应性　制造夹层结构时能形成胶瘤，剥离强度高。

⑤ 储存期、使用寿命和力学性能寿命　预浸料的储存期、使用寿命和力学性能寿命主要取决于树脂基体，不同树脂基体制得的预浸料有很大的差别，以177℃固化的通用环氧树脂为例说明，如图7.2-10所示。

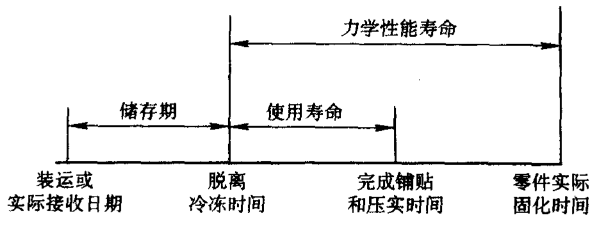


图7.2-10　177℃固化预浸料的储存期、使用寿命和力学性能寿命

a) 储存期　于 -12℃或更低的温度下储存的预浸料，从装运之日起，应有一年的储存期。

b) 使用前储存期超过一年的预浸料，于储存期终止后的一个月内按原验收方法，重新检验其流动度、凝胶时间、黏性、压缩强度。合格的材料，允许增加半年的储存期，超过1.5年的预浸料应报废。

c) 在室温（21℃ ±3℃）条件下，预浸料的使用寿命为240 h，超过这种条件所暴露的材料应报废。

d) 在室温（21℃ ±3℃）条件下，预浸料力学性能寿命为1 008 h，超过这种条件所暴露的材料应报废。

4) 层合板级性能　层合板级性能是预浸料制成层合板的物理和力学性能的评价。

① 层合板物理性能

a) 固化单层厚度；

b) 密度；

c) 纤维体积含量；

d) 树脂质量含量；

e) 孔隙率；

f) 玻璃化转变温度。

② 层合板力学性能

a) 拉伸性能　0°拉伸强度和模量；
0°拉伸破坏应变；
90°拉伸强度和模量；
90°拉伸破坏应变。

b) 弯曲性能　0°弯曲强度和模量；
90°弯曲强度。

5) 其他性能

a) 燃烧性能　60 s垂直燃烧；
平均自熄时间；
平烧焦长度；
滴落物平均自熄时间。

b) 电性能　介电常数和介电损耗因数。

c) 透波性能。

d) 吸波性能。

e) 热性能　线胀系数，热导率。

(5) 国内外典型预浸料和性能

美国1999年预浸料指南介绍了国外近30个预浸料公司不同类型预浸料和其性能，包括美国22家公司，还有德国、英国、法国、加拿大、意大利等国家的厂家。预浸料用的树脂有热固性和热塑性两类，增强纤维有碳纤维，含标准模量碳纤维（模量207～276 GPa）AS-4、T300、G30-500；中模量碳纤维（模量276～344 GPa）IM6、IM7；高模量碳纤维M55J、XN70A；也有芳纶Kevlar、Twaron；S-2玻璃纤维；超高相对分子质量聚乙烯纤维Spectra；石英纤维；硼/碳混杂纤维等，见表7.2-4和表7.2-5。多种预浸料形式和多个供应厂家在表中的性能具有代表性，数据范围是以各厂商提供的数据为基础。由供应商提供通用的和按要求改进的预浸料具有以下性能：韧性、介电性能、热氧化强度、可室温和低温固化、高流动性、快速固化性、高模量、耐高温、阻燃、适于RTM和缠绕工艺等。

国内预浸料基本是各公司自产自用，或从国外进口。国内已具备采用多种预浸工艺生产预浸料的能力，包括溶液法、直接热熔法、热熔胶膜法、静电粉末法等。既可制造热固性树脂预浸料，也可制造热塑性树脂预浸料；能制造单向预浸料，也能制造各种织物预浸料。研究开发树脂体系约30个，包括环氧、酚醛、双马、聚酰亚胺、氰酸酯、热塑性树脂PEEK等基体。拥有不同基体、不同增强材料制成的预浸料约50个品种，可以满足不同使用温度、固化工艺、不同功能（阻燃、介电、阻尼、透波等）、不同结构（承力、

次承力、不承力、层合和夹层结构)、不同成型方法对预浸料的要求，典型预浸料见表 7.2-6。这些预浸料大都技术成熟，有严格的质量控制体系，能保证批量稳定生产，具备推广应用的条件。

表 7.2-4　国外典型单向预浸料及其性能

预浸料	工艺温度/℃	工作温度（干）/℃	纤维体积含量/%	树脂含量(质量分数)/%	拉伸强度/MPa	拉伸模量/GPa	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa	压缩强度/MPa	压缩模量/GPa	储存期(−18℃)/月	外置时间(室温)/d
环氧/标准模量碳纤维（T-300，AS4，G30-500，T-700）	121～154	82～121	57～63	32～45	1 240～2 200	103～152	1 100～1 860	96～138	1 100～1 720	103～131	6～12	14～30，365
环氧/中模量碳纤维（IM6，IM7）	121	121	57～60	38～42	2 200～3 030	138～171	1 130～1 670	138～151	1 170～1 630	127～138	12	30
环氧/标准模量碳纤维（AS4，G30-500，T-300）	177	149～232	57～63	32～45	1 310～2 200	112～143	1 580～1 930	100～155	882～1 720	117～138	6～12	10～21
环氧/中模量碳纤维（IM6，IM7）	177	121～177	60～62	29～45	2 340～2 720	158～172			1 520～1 720	145～158	6～12	10～21
环氧/芳纶	121～140	82	55～60	34～55	965	68.9～	661～716	69	227	62	6	10～30
环氧/S-2 玻璃纤维	121～177		55～63	25～55	806～1 580		1 070～1 630	44～56	689～1 100	41～56	6	10～30
环氧硼和碳纤维（AS4，IM7）	121～177	121～177	77	15～20	1 620～2 200	220～269	2 440～2 960	234～255	2 890～3 440	220～269	6	12
双马/标准模量碳纤维（T-300，AS4）	177～246	232～315	55～59	33～37	1 580～1 720	186～200	1 790～2 070	118～193	1 680	207	6～12	7
双马/中模量碳纤维（IM6，IM7）	177～227	232～315	60～67	26～33	2 620～2 740	165	1 790～1 860	145～156	1 620～1 740	151～158	6～12	28
氰酸酯/标准模量碳纤维（T-700）	121～315	249					1 240	69			12	30
氰酸酯/中模量碳纤维（MR-40，IM7）	121～232	232	57～63	32～43	689～2 720	32～172	1 350～1 760		1 420～1 580	127～158		
氰酸酯/S-2 玻璃纤维	121～177	204		32	1 240	48	1 580	58	896	62	6	10
氰酸酯/沥青基高模碳纤维（XN70A）	121～154	149	60	36	2 160	413	572	344	344	400		
氰酸酯/PAN 基高模碳纤维（M55J）	121～177	165	56.2	32	2 050	336	1 190	283	824	276	12	14

注：工艺温度范围包括后处理温度。

表 7.2-5　国外典型织物预浸料及其性能

预浸料	工艺温度/℃	工作温度（干）/℃	纤维体积含量/%	树脂含量(质量分数)/%	拉伸强度/MPa	拉伸模量/GPa	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa	压缩强度/MPa	压缩模量/GPa	储存期(-18℃)/月	外置时间(室温)/d
环氧/标准模量碳纤维（AS4，G30-500，T-300）	121～154	93～121	57～63	38～45	517～854	55～63	758～834	42～48	448～654	48～64		365
环氧/标准模量碳纤维（T-300，AS4，Fortafil3C）	132～154	93	50～65	27～40	1 378	124						365
环氧/标准模量碳纤维（AS4，T-300，G30-500）	177	171	57～63	32～45	634～1 030	55～83	840～965	68～76	606～965	48～83	6～12	10～21
环氧/Spectra 聚乙烯纤维	93～121		58	42	468	14	1 560	14	14			365

续表 7.2-5

预浸料	工艺温度/℃	工作温度（干）/℃	纤维体积含量/%	树脂含量(质量分数)/%	拉伸强度/MPa	拉伸模量/GPa	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa	压缩强度/MPa	压缩模量/GPa	储存期(-18℃)/月	外置时间(室温)/d
环氧/Kevlar	113～177	82～177	50～60	40～63	331～558	21～36	316～716	10～62	172～241	21～36	6	10～21 365
环氧/Twaron	121～154		60	40	448～620	21～34	882～1 030	69～124	138～241	21～34		365
环氧/S-2 玻璃纤维	121	-55～82	55		551	34	413	34	379	31	6	10 365
氰酸酯/中模量碳纤维（MR-40）	121～204				690	32	1 760	173	1 480	127		
氰酸酯/高模量沥青基碳纤维（XN50）	121～177	177	60	36	909	186	592	131	234	138		
氰酸酯/spectra 聚乙烯纤维	121	107		50	482	22	186	25	69	14	6	10
氰酸酯/Kevlar	121～177	204		40	558	33			165	30	6	10
氰酸酯/石英	121～177	93～177		33～42	351～696	25～26	517～792	20～27	406～524	23～29		
双马/标准模量碳纤维（T-33，G30-500）	163～204	-59～232	60		627～792	65～69	896～923	63～69	730～896	65	6	21
双马/中模量碳纤维（IM7）	190～227	-59～232	60		999	76	1 030	76	896	72	12	28
聚酰亚胺/石英	288～343	316	55		586	26	551	24	482	24	6	10

注：1. 工艺温度范围包括后处理温度。

2. 织物主要为平纹布，也可能采用其他织物。

表 7.2-6　国内典型预浸料及其性能

序号	预浸料	树脂类	预浸料特性	固化温度/℃	最高工作温度/℃		成型工艺方法①	凝胶时间/min	韧性②	储存期		预浸料类型	典型应用
					干态	湿态				常温/d	-18℃/月		
1	3231/碳纤维	改性环氧	黏性好，储存期长，工艺性好	125	100	70	A.P.VB	125℃，2～4	6	120	18	单向	一般结构用
2	3232/高强玻纤	改性环氧	窄带，直接热熔法制成，流动性好	125	100	70	A.P.FW	125℃，6～16	3	30	12	单向窄带	缠绕复合材料构件，用于直升机
3	3233/碳布	改性环氧	可自熄，工艺性好，韧性好	125	100	70	A.P	125℃，5～15	7	30	6	织物	承力构件用
4	3233/玻璃布	改性环氧	可自熄，工艺性好，韧性好，适于夹层结构	120	100	70	A.P	125℃ 5～15	7	30	6	织物	直升机夹层结构用
5	3234/碳布	改性环氧	工艺性好，抗湿热性能良好	125	100	70	A.P	125℃，6～14	4	45	12	织物	承力结构用
6	3234/Kevlur-49	改性环氧	工艺性好，抗湿热性能良好	125	100	70	A.P	125℃，6～14	4	45	12	单向窄带	用于缠绕复合材料构件
7	3235/碳布	改性环氧	工艺性好	125	100	70	A.FW	125℃，2～6	4	30	12	单向织物	直升机平尾，侧垂尾

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

续表 7.2-6

序号	预浸料	树脂类	预浸料特性	固化温度/℃	最高工作温度/℃		成形工艺方法①	凝胶时间/min	韧性②	储存期		预浸料类型	典型应用
					干态	湿态				常温/d	-18℃/月		
8	3236/碳纤维	改性环氧	优异的韧性，适于作结构材料	120	80	60	A.P	120℃，6~16	9	>7	6	单向	直升机承力结构复合材料
9	3236/碳布	改性环氧	低介电损耗，工艺性好，湿热性好	120	80	60	A.P	120℃，6~16	9	>7	6	织物	直升机承力结构复合材料
10	3242/Kevlar布	改性环氧	可自熄，工艺性好，适于夹层结构	125	85	70	A.P	125℃，5~15	8	30	6	织物	直升机雷达罩，坐椅，平尾
11	4211/碳纤维	改性环氧	韧性较好，储存期长，脆性	170	150	100	A.P	150℃，4~10	1	>60	12	单向	结构材料，飞机垂直安定面
12	5222/碳纤维	改性环氧	工艺性好	180	160	120	A.P	175℃，3~5	3	23	6	单向	承力结构复合材料构件
13	5224/碳布	改性环氧	韧性较好，工艺性优良	180	160	130	A.P	180℃，5~25	4	30	12	织物	主承力复合材料构件，垂尾，涵道
14	5228/碳纤维	改性环氧	良好的韧性和湿热性能，工艺性好，耐高温	180	170	130	A.P	180℃，17~27	6	21	12	单向	主承力结构材料
15	5231/玻璃布	改性环氧	阻燃性好，适于夹层结构	160	130	100	A.P	160℃，1~10	5	30	6	织物	发动机壳
16	5232/高强玻纤	改性环氧	窄带，直接热熔制成，流动性好	180	170	120	A.FW	180℃，2~20	3	10	6	单向窄带	缠绕用，直升机
17	5288/碳纤维	改性环氧	优异的韧性和湿热性能，综合性能好	180	130	130	A.P	180℃，13~23	8	21	12	单向	主承力结构复合材料
18	5405/碳纤维	改性双马	良好的韧性和湿热性能，耐高温	180	180	150	A.P	170℃，27~29	5	15	12	单向	主承力结构材料
19	5429/碳纤维	改性双马	优异的韧性，耐湿热性能好，工艺性优	200	180	150	A.P		8	30	12	单向	主承力结构复合材料
20	QY8911/碳纤维	改性双马	良好的韧性，耐湿热性能	185	180	150	A	150℃ 10~25	5	30	12	单向	主承力结构材料
21	QY9511/碳纤维	改性双马	高的冲击后压缩强度和耐湿热性	185	177	150	A	150℃ 15~30	5	14	3	单向	主承力结构材料
22	QY8911-Ⅱ/碳纤维	改性双马	耐高温耐湿热	185	230	150	A	150℃ 10~40	5	14	3	单向	主承力结构材料
23	LP-15/碳纤维	聚酰亚胺	耐高温，热氧化稳定性好，较好的工艺性	320	280		A.P	280℃，25~35	3	15		单向	发动机部件

① A 表示热压罐成型；P 表示模压成型；VB 表示真空袋成型；FW 表示缠绕成型。
② 韧性：1~10 范围数值越大韧性越好。

3 成型模具

(1) 成型模具基本特点

成型模具是复合材料制造的基础，其结构形式多种多样。按照使用材料的不同可以分为刚性模具和软模。刚性模具一般是采用刚性较大的材料（通常为金属材料）制造的成型模具。软模一般是用橡胶或其他弹性体制成的用于施加压力的模具，软模必须与刚性成型模具相结合使用。复合材料成型模具与通用模具由于使用的不同有如下特点。

1）模具的最后加工尺寸并不是复合材料零件的最终尺寸，公差的选择取决于模具的类型和模具材料的线胀系数。

2）最终的零件尺寸是基体体系的最终聚合温度下的尺寸。

按照模具使用方式的不同可以分为阳模、阴模和组合模具，其模具的特点如表 7.2-7 所示。

表 7.2-7 成型模具基本特点

类型	特点
阳模	·成本较低，使用广泛 ·零件内型面由模具保证，外型面质量较差 ·真空袋封装容易
阴模	·在曲面上应用由于有闭斜角，所以限制了使用范围 ·外型面由模具控制，内型面质量较差 ·真空袋封装易出现架桥
组合模	·模具制造成本较高 ·内外型面都可以控制 ·零件的厚度容易保证 ·阴阳模的配合精度要求较高，否则容易造成内部质量缺陷 ·热容较大，升温较慢

理想的复合材料成型模具的特点是：

1）线胀系数与将要生产的零件一致；

2）在承受一定温度和压力时模具不变形、损坏；

3）尺寸稳定性好；

4）费用低；

5）耐久性好；

6）能多次重复使用。

复合材料成型模具在实际的设计过程中，一般很难满足全部以上条件。金属材料除了线胀系数与碳纤维和玻璃纤维复合材料差距较大外，其他要求基本可以满足，另外，金属材料加工容易，因此在能满足使用要求的情况下尽量采用金属模具，以利于降低成本和长期使用。

(2) 模具材料的要求与选择

1）模具材料的要求　模具材料的选择主要从成型构件的固化温度、采用的工艺方法及制造成本三个方面考虑。从固化温度考虑，高温要求模具材料的线胀系数小，并且耐温；从采用的工艺方法考虑，模具材料能够达到成型工艺对模具的各种要求；从制造成本考虑，材料及加工成本越低越好。对模具材料的要求见表 7.2-8，常用模具材料见表 7.2-9。

表 7.2-8 对模具材料的要求

序号	条件		要求
1	固化温度	常温～80℃	基本不考虑模具材料的热膨胀问题
		80～145℃	大型模具应考虑使用线胀系数小的材料
		145～220℃	耐温、线胀系数小的材料，推荐用复合材料模具
		220℃以上	用耐温材料及线胀系数小的材料，同时还要考虑热膨胀对构件型面的影响，采取相应的工艺补偿
2	采用的工艺方法		处于抽真空系统部分的材料要求不能有砂眼，否则将导致真空系统漏气，造成成型的构件报废 为了工艺目的，有时要采用橡胶材料或经过处理的橡胶材料，如定位或共固化整体成型模具用金属模具及橡胶材料制成的软模混合使用，(有特殊要求时除外)
3	制造成本		易于加工，价格便宜

2）模具材料的选择

目前复合材料成型模具材料的种类是多种多样的，一般需要根据使用的需求进行具体的选择，在满足使用要求的前提下成本是首先需要考虑的问题。模具材料选择的决定因素：

① 模具和零件的热膨胀协调性；

② 热传导性；

③ 尺寸精度；

④ 强度和刚度；

⑤ 模具制造的能力；

⑥ 零件的成本；

⑦ 耐久性；

⑧ 可修理性；

⑨ 模具的使用期；

⑩ 模具的存放条件。

表 7.2-9 几种常用的模具材料

序号	模具材料	说　明
1	铝	导热性和加工工艺性好，质量轻；但线胀系数大，使用温度 180℃以下，易变形，尺寸稳定性差，一般用于尺寸精度和协调关系要求不高的平板或单曲度零件/构件
2	钢	线胀系数比铝低一倍左右，刚性大，使用温度高，使用寿命长；与铝相比，其导热性和加工性等不如铝，而且质量大；20 号、45 号优质碳素结构钢和殷钢是普遍使用的模具材料，一般用于尺寸精度要求较高的构件模具，但高温成型大型构件时应考虑热膨胀问题，必要时进行工艺补偿
3	铸铁或铸钢	成本低，易于加工，模具刚度大；但模具较厚，热容大，模具各点温度差大，模具质量大，模具表面容易有砂眼；一般用于数控加工模具型面

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

续表 7.2-9

序号	模具材料	说　明
4	橡胶	用硫化橡胶制成的软模具有随形好，与成型零件/构件易于配合，传递成型压力可靠等特点。可根据需要在未硫化橡胶内部放入预浸料，在橡胶硫化时预浸料同时固化，这样将提高软模的刚度，并使其尺寸稳定，这种软模既有一定刚度，又可与其配合的模具或零件很好地协调；但制造成本较高，软模尺寸稳定性差；在共固化整体成型中被大量使用
5	硅橡胶	以热膨胀提供成型压力，适用于各种形状，成本低，使用温度小于300℃，易磨损，使用次数有限
6	碳/环氧复合材料	其线胀系数与成型的复合材料构件一致，质量轻，材料模量高，模具的刚度大，尺寸稳定，但不耐用，使用温度受环氧树脂限制，材料成本高；适用于高精度的大型构件的成型
7	木材	质量轻，价格低，易加工；使用寿命短或仅能一次使用，零件成型精度差；一般仅限于在工艺试验件成型中使用

表7.2-10列出了常用模具材料的基本性能参数。

(3) 热压罐成型工艺成型模具结构

1) 热压罐成型工艺对模具结构的要求　热压罐成型工艺对模具结构的要求见表7.2-11。

表 7.2-10　模具材料的基本性能参数

性能＼材料	模具芯模	玻璃钢	碳纤维复合材料	电铸镍壳模	铝	钢	铸铁
密度/$g \cdot cm^{-3}$	0.4～0.6	1.5～2	1.5	8.9	2.7	7.9	7.2
强度/MPa	20	150～400	500	300	50	300	100～200
模量/GPa	1	7～20	35～50	200	71	210	150
线胀系数/$10^{-6}K^{-1}$	与塑料相当	15～20	4	13	23	15	11
比热容/$J \cdot (kg \cdot K)^{-1}$	与塑料相当	1 000	1 000	460	913	420	500
热导率/$W \cdot (m \cdot K)^{-1}$	—	1	1	50	200	60	70
最高使用温度	—	≤150℃	≤180℃	适用所有树脂	≤180℃	适用所有树脂	适用所有树脂

表 7.2-11　热压罐成型工艺对模具结构的要求

序号	内容	要求
1	成型模具表面	所有固化模具的工作表面应光滑、平整、致密，无龟裂和渗透，保证模具和真空袋组合的真空系统不出现泄漏，在模具的周边留出足够的真空系统封装边；模具表面应标有零件外缘线、余量线、毛坯定位基准线、纤维取向线，以及其他与之配合的筋条、梁、肋等零件轴线；在非工作表面应合理均匀布置若干抽真空口，并选择随炉件位置
2	配合协调及定位	蒙皮类单一零件在模具上的定位比较简单，一般不必在模具上特别考虑；但是，对共固化或胶接整体成型的构件必须在模具上考虑各个零件成型后的位置是否满足设计的要求，因为热压罐中的温度很高，给这种定位带来很大困难；同时还要考虑各个共固化或胶接整体成型构件的加压系统的配合协调
3	温度场	热压罐成型工艺使用的模具应尽量选用薄壁结构，并在模具的支撑结构上开减重通风口，这样有利于整个成型的复合材料构件温度均匀，一般蒙皮零件采用框架式模具结构，这种模具结构厚度均匀，通风好，升降温快，有利于模具各点温度均匀，可减小模具在升降温过程中因各部位温度不一样引起的模具变形，整体成型模具也应注意这一点
4	模具刚度	由于热压罐中没有平台，若模具刚度不够将导致模具变形，尤其是在高温环境下整体成型构件时更要注意这一点，模具的刚度主要在模具结构设计时予以考虑
5	脱模	模具在设计过程中必须充分重视脱模问题。虽然采用脱模材料可将模具与树脂隔离开，但不一定保证固化后，可将构件从模具上取出，因为在成型过程中压力作用于构件上，使其紧紧地贴在模具表面，固化成型后模具在大气压力作用下很难与构件分开。在模具结构设计时应考虑简易的脱模方法；带下陷或闭角的筋条、梁、肋、框等零件，在单个或整体成型时，脱模一般很困难，必要时在模具结构上应考虑可拆卸的组合模，固化后，依次分解模具，最后取出构件

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

2）成型模具结构　成型模具结构与具体结构形式有关，按具体结构分析。

热压罐成型工艺经常使用的框架式模具结构示意图，见图 7.2-11。

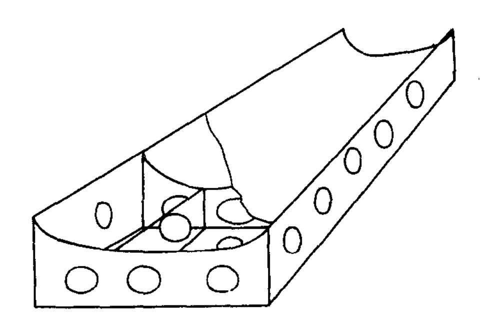


图 7.2-11　热压罐成型工艺框架式模具结构示意图

（4）复合材料模具

复合材料模具是由碳纤维或玻璃纤维预浸布在过渡芯模上铺叠，经固化和后固化而成的复合材料结构。

1）复合材料模具特点　与金属模具相比，复合材料模具具有结构轻便，比强度高，线胀系数与复合材料产品线胀系数相当，热变形小，表面光滑，可修补，并可用一套过渡芯模进行多套模具的复制，避免了复制模具的差异等一系列优点。缺点是：模具结构有限制，一次性资金投入大。使用易损坏，成本高。

复合材料模具主要用于制造外形尺寸与位置精度要求高的复合材料产品。

2）复合材料模具材料　用于制造复合材料模具的材料体系种类较多，国内应用较多的主要是美国 AIRTECH 公司研制的“TOOLMASTER”系列和英国 ACG 公司研制的“LTM”系列模具材料。

① 选材原则　模具复合材料品种很多，其性能各有差异，如使用温度、线胀系数、强度、模量等。选用时要根据复合材料产品所用材料品种、线胀系数、固化参数等来选择。一般应遵循如下原则：

a）碳纤维复合材料产品必须选用碳纤维模具材料；

b）玻璃纤维、芳纶复合材料产品可选用碳纤维模具材料或玻璃纤维模具材料或碳纤维、玻璃纤维混杂模具材料；

c）模具材料的热变形温度必须高于复合材料产品固化温度 20℃以上；

d）模具材料的固化温度必须满足过渡芯模材料的耐温性；

e）模具材料的后固化温度要考虑固化设备能力；

f）模具材料应有适当的黏性、良好的铺贴性和适宜的常温使用周期；

g）应选用与模具预浸布相配套的模具表面胶。

② 材料品种　制造复合材料模具所需的主要材料有模具预浸布、模具表面胶、芯模材料等，具体见表 7.2-12～表 7.2-18。

表 7.2-12　美国 AIRTECH 公司模具预浸布

预浸布	TMFP3100	TMFP3200	TMGP4000	TMGP4100	TMGP4200
质量/g·m^{-2}	325	617	190	340	644
树脂含量/%	45±3	37±3	47±3	42±3	47±3
单层厚度/mm	0.28	0.48	0.28	0.36	0.66
收缩率/%	0.08	0.08	0.02	0.02	0.02
线胀系数/10^{-6}K^{-1}	12.6	12.6	2.7	2.7	2.7

续表 7.2-12

预浸布	TMFP3100	TMFP3200	TMGP4000	TMGP4100	TMGP4200
拉伸模量(22℃/177℃)/GPa	23/19	23/19	64/50	64/50	64/50
弯曲模量(22℃/177℃)/GPa	26/25	26/25	51/44	51/44	51/44
压缩强度(22℃/177℃)/MPa	379/289	379/289	427/283	427/283	427/283
初始固化温度/℃	121	121	121	121	121
后固化温度/℃	196	196	196	196	196
最高使用温度/℃	202	202	202	202	202
适用期(25℃)/天	40	40	40	40	40
存储期(－17℃)/月	12	12	12	12	12

预浸布	LTC－G1400	LTC－G1600	LTC－F5500	LTC－F5600
质量/g·m^{-2}	193	644	325	617
树脂含量/%	55±3	40±3	45±3	37±3
单层厚度/mm	0.30	0.66	0.28	0.48
收缩率/%	0.02	0.02	0.08	0.08
线胀系数/10^{-6}K^{-1}	2.7	2.7	12.6	12.6
拉伸模量(22℃/177℃)/GPa	52/47	52/47	21/19	21/19
弯曲模量(22℃/177℃)/GPa	59/31	49/31	25/20	25/20
压缩强度(22℃/177℃)/MPa	400/221	400/221	372/228	372/228
初始固化温度/℃	60	60	60	60
后固化温度/℃	196	196	196	196
最高使用温度/℃	202	202	202	202
适用期(25℃)/天	5～7	5～7	5～7	5～7
存储期(－17℃)/月	12	12	12	12

表 7.2-13　英国 ACG 公司 LTM210 系列模具预浸布

预浸布	LTM210	LTM211	LTM212	LTM213	LTM215
初始固化温度/℃	30	35	37	40	45
初始固化时间/h					
45℃	12	16	20	24	48
60℃	4	6	10	12	14
70℃	2.5	3	4	6	7
后固化温度/℃	200	200	200	200	200
最高使用温度/℃	200	200	200	200	200
适用期(21℃)/天	1～2	2～3	3～4	4～6	8～10
储存期(－18℃)/月	12	12	12	12	12

续表 7.2-13

预浸布	LTM217	LTM217EL	LTM218RC	LTM218	LTM219
初始固化温度/℃	55	60	60	70	60
固化时间/h					
45℃	—	—	—	—	—
60℃	16	24	24	—	24
70℃	8	12	12	48	12
后固化温度/℃	200	200	200	200	200
最高使用温度/℃	200	200	200	200	160
适用期（21℃）/天	10~14	15~20	20~30	>120	100
储存期（-18℃）/月	12	12	12	12	12

表 7.2-14 英国 ACG 公司 LTM10 系列模具预浸布

预浸布	LTM10	LTM12	LTM13	LTM16	LTM17	LTM18
初始固化温度/℃	20	30	30	40	50	70
初始固化时间/h（温度/℃）	14 (40)	13 (45)	16 (50)	10 (60)	16 (160)	15 (75)
后固化温度/℃	200	200	200	200	200	200
最高使用温度/℃	210	210	160	210	160	210
适用期(21℃)/天	2~3	4~5	2~3	7~8	8~10	30
储存期(-18℃)/月	12	6	12	12	12	12

表 7.2-15 美国 AIRTECH 公司可机加 MASTER 体系

性能	MODELMASTER A160	MODELMASTER A250
线胀系数(22~71℃)/$10^{-6}K^{-1}$	73.8	39.6
硬度（邵氏 D）	61±2	68±2
玻璃化转变温度/℃	72	126
颜色	棕红色	浅灰色
密度/$g·cm^{-3}$	0.520 6	0.538 2
拉伸强度/MPa	19	15.2
弯曲强度（25℃）/MPa	24.5	24.1
弯曲模量（25℃）/MPa	1 100.4	1 689.2
压缩强度/MPa	24.8	32.4
压缩模量（25℃）/MPa	1 083.2	1 068.7
规格/mm	1 524×610×50.8 1 524×610×101.6 1 524×610×152.4	1 524×610×50.8 1 524×610×101.6 1 524×610×152.4
用途	用于制作易于机加、尺寸稳定性良好的过度芯模，与60℃固化的模具预浸布配合使用	用于制作易于机加、尺寸稳定性良好的过度芯模，与60℃或120℃固化的模具预浸布配合使用

表 7.2-16 英国 ACG 公司可机加 MASTER 体系

性能	TB650	TB620	TB560	TB320	UB450
线胀系数/$10^{-6}K^{-1}$	38	39	73	40	55
玻璃化转变温度/℃	110	110	58	72	50
规格/mm	2 000×1 000×123 1 000×1 000×123 1 000×500×123 1 000×1 000×49 1 000×500×49	2 000×1 000×123 1 000×1 000×123 1 000×500×123 1 000×1 000×49 1 000×500×49	1 000×1 000×49 1 000×500×49	2 000×1 000×123 1 000×1 000×123 1 000×500×123 1 000×1 000×49 1 000×500×49	1 500×400×100
用途	用于制作易于机加、尺寸稳定性良好的过度芯模，与110℃以下固化的模具预浸布配合使用	用于制作易于机加、尺寸稳定性良好的过度芯模，与110℃以下固化的模具预浸布配合使用	用于制作易于机加的过度芯模，与低温固化的模具预浸布配合使用	用于制作易于机加、尺寸稳定性良好的过度芯模，与中温固化的模具预浸布配合使用	用于制作易于机加的过度芯模，与低温固化的模具预浸布配合使用

表 7.2-17 美国 AIRTECH 公司 MASTER 板材胶黏剂

性能	MASTERBOND16A/B	MASTERBOND25A/B
混合比 A:B	1:1	3:1
室温固化时间/h	18~24	18~24
适用期（常温 100 g）/min	90	120
密度/$g·cm^{-3}$	0.72	0.62
压缩强度/MPa	22.1	24.8
最高使用温度/℃	71	149
储存期（22℃以下）/月	12	12
颜色	棕红色	浅蓝色

3）复合材料模具典型结构　复合材料产品的成型工艺广泛使用真空袋压法和模压法，相应复合材料模具主要有两种类型，即真空成型模和压模。由于复合材料模具结构的局限性，最适宜采用复合材料模具的是大、中型真空成型模。图 7.2-12 为复合材料模具的典型结构。

①模具结构的确定原则　在确定复合材料模具结构时，主要考虑模具应满足以下原则：

a）具有足够的强度和刚度，能够满足复合材料产品成型工艺过程中所有工艺要求；

b）具有较好的形状稳定性，在高温下使用，热变形量在复合材料产品形状公差要求范围内。

②典型模具构件　国外已形成复合材料模具典型结构所需的加强件、支撑件和管接头等系列化构件。可根据模具结构形式和尺寸选择与之配套的典型模具构件。

表 7.2-18　美国 AIRTECH 公司模具表面树脂

性能	TMSFR5100A/TMSFHR5100B	LTCSFR520A/LTCSFHR520B	MASTERSEAL TK27
混合比例 A:B	100:12	100:12	100:28
最高使用温度/℃	202	202	182
用途	模具表面涂层，与 TMFP3000/3100.TMGP4000/4100 配合使用，能够消除模具表面麻点，形成模具表面保护层	模具表面涂层，与 LTC－F5500/5600.LTC－G1400/1600 配合使用，能够消除模具表面麻点，形成模具表面保护层	用于密封机加后的 MODELMASTER及其他多孔表面，也可用于恢复复合材料模具的真空密封性

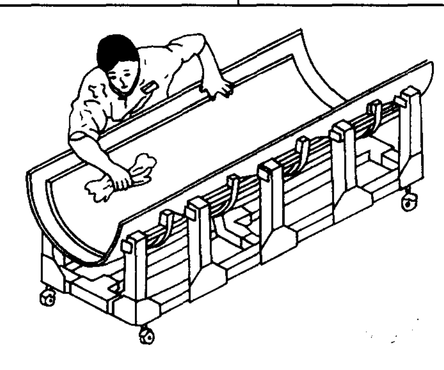


图 7.2-12　复合材料模具的典型结构

a）螺旋型柔性加强构件　图 7.2-13 所示的螺旋型柔性加强构件可以很容易地弯曲到模具的曲度，用来增加模具壳体的刚度，能够通过模具预浸布在模具背面形成永久结构。

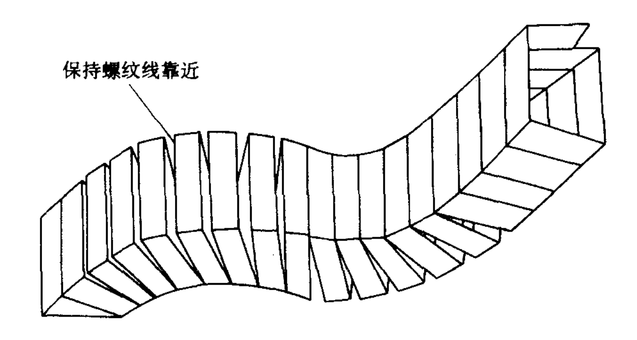


图 7.2-13　螺旋型柔性加强构件

b）方管、角材、工字梁　图 7.2-14 所示的方管、角材、工字梁用来制造模具的支撑结构。

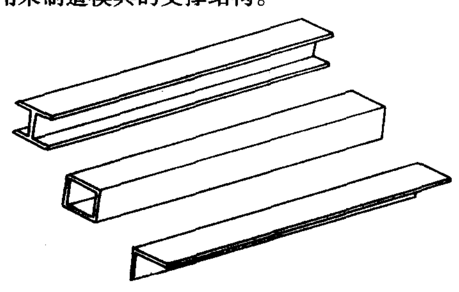


图 7.2-14　结构方管、角材、工字梁

c）管接头　图 7.2-15 示出各种管接头及其连接形式。管接头用于支撑结构的连接。

4）典型工艺规范

① 过渡芯模制造　在制造复合材料模具之前，应先制造过渡芯模，然后用过渡芯模翻制复合材料模具。一般过渡芯模采用数控加工。

a）芯模材料　制造芯模最适宜的材料是与模具预浸料相配套的可机加 MASTER 板材，为降低成本，也可因地制宜选用环氧树脂或高强石膏等材料。不论选择何种材料，芯模均要考虑如下几方面因素：

ⅰ）具有足够的强度和刚度，能够承受制造复合材料模具所需的成型压力，不损坏、不变形；

ⅱ）具有耐温性，保证复合材料模具固化时不开裂、不变形；

ⅲ）易于机械加工和手工修磨；

ⅳ）有较低的线胀系数。

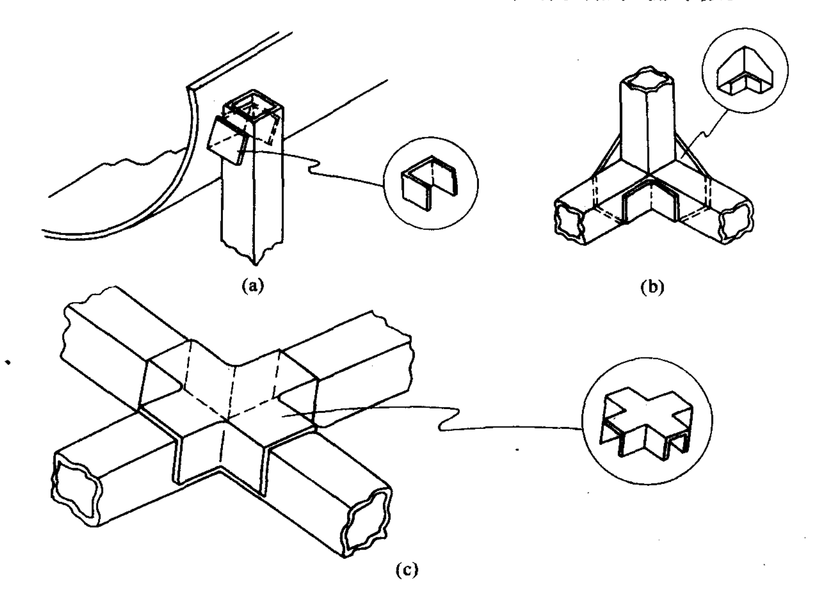


图 7.2-15　各种管接头及其连接形式

(d)　(e)

(f)　(g)

(h)　(i)

(j)　(k)

(l)

图 7.2-15　各种管接头及其连接形式（续）

b）芯模的表面制备　芯模的表面制备（表面处理），其目的是为了得到一个光滑的表面，制造成型模时不仅容易脱模，而且成型模表面光滑平整。常见的表面制备主要有以下几种：

ⅰ）喷涂法　是将芯模表面喷上薄薄的一层表面树脂，这种树脂光亮、耐温，对芯模表面具有填充和保护作用；

ⅱ）抛光打蜡法　是将芯模表面用细砂纸打磨后，涂一层脱模蜡，再用仿绸布进行抛光；

ⅲ）贴脱模布法　是用细砂纸将芯模表面打磨，清理粉尘，然后贴脱模布。

② 模具铺层设计　成型模具的铺层设计需考虑的因素有：

a）能满足复合材料产品成型工艺过程中对模具的强度和刚度要求；

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

b）能保证模具制造完成后具有长期的形状稳定性；

c）能够使模具有尽可能长的寿命；

d）能够使模具有尽可能好的表面质量。

一般在铺层厚度确定的情况下，在模具内、外表面铺1～2层高树脂含量的轻质预浸布，以保证模具表面质量及气密性，模具外表面还需铺一层TEDLAR薄膜，作为防潮隔离层。铺层时必须按对称原则进行预浸布的铺放。铺层方向取决于模具形状及大小，一般为0°/90°交叉铺层，对于大而平的模具可加入±45°铺层。

③ 模具铺层操作原则

环境要求：温度18～24℃，相对湿度40%～65%，清洁无尘的空调间。

按规定方向和顺序铺层。

每铺完2～3层预浸布，抽真空压实一次，以便排除内部空气，压实预浸料坯。

预浸布的对接或搭接应错开。对接或搭接的选择，取决于所用预浸布和模具形状。

④ 复合材料模具制造

a）芯模表面准备　用蘸有丁酮的海绵或无毛棉布清理过渡芯模表面，并进行气密性检查。如复制模具，则应彻底清理掉过渡芯模表面上的原脱模剂。然后，涂脱模剂。

b）模具表面树脂配制和涂敷　在过渡芯模上按成型模的外形线外延放置树脂挡条并固定，用压敏胶带或蜡纸保护树脂挡条。

按比例配制表面树脂，使用前再搅拌，以使配料均匀。

用剪短的千毛刷按一个方向将表面树脂刷涂到过渡芯模表面上，刷子要垂直芯模表面，树脂要有足够的厚度，以通过表面树脂看不到芯模表面为宜。

用全长的千毛刷以与第一次刷涂垂直的方向在表面树脂上拉动刷子。操作时毛刷与芯模表面所成角度应很小，以便从表面树脂涂层里排除气泡，保证表面树脂涂层均匀，如图7.2-16所示。

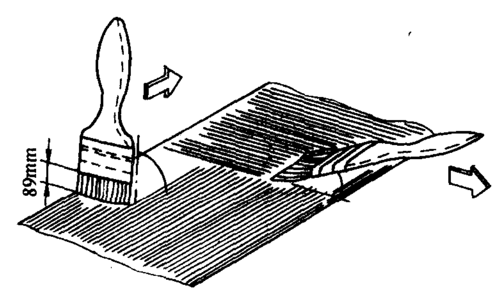


图7.2-16　模具表面树脂涂刷示意

涂过表面树脂的芯模按规定温度和时间使表面树脂干燥并使其失去黏性，以不粘手为宜。

c）预浸布铺层（图7.2-17）　将完全解冻的预浸布从包装中取出，按需要下料。

铺一圈轻质预浸布边框，边框要计算尺寸，使其落在模具外形线以外，边框宽度取决于模具尺寸，一般50～150 mm。边框铺层的目的是，可以避免出现从模具边缘到产品区域的连续纤维通道。

在边框边缘以内的芯模表面上，按设计的铺层方向，以对接方式铺第一层预浸布，糊制真空袋，抽至完全真空，至少保持1 h。

为了跟踪布层方向，在铺层过程中要有标明铺层方向的布层编号表，每在芯模上铺一层布，就在编号表作检验标记，以避免铺层和方向混乱。

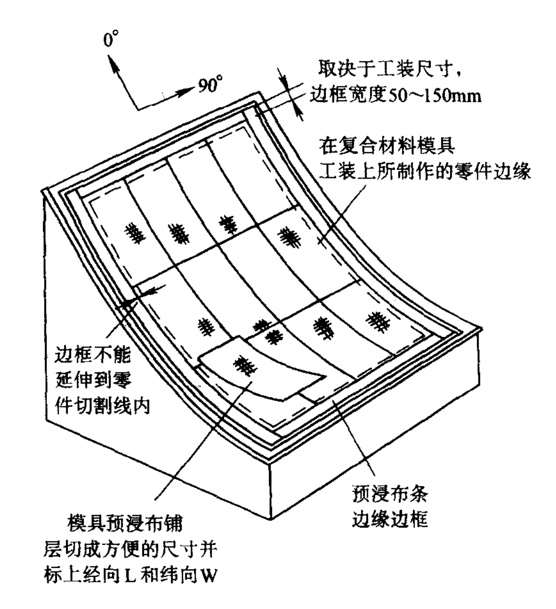


图7.2-17　预浸布铺层示意图

当在阴模拐角处铺预浸布时，预浸布不要铺过阴模拐角，在拐角处切断纤维，形成对接或稍微搭接。

继续预浸布铺层及压实，直至完成全部铺层。边框铺层在铺第六层时结束，从第七层起铺层可以延伸到树脂挡条。

d）初始固化（热压罐固化）　糊好真空袋的模具保持完全真空。

按规定加正压，一般正压为0.4～0.7 MPa，根据模板厚度选择。

按规定的固化参数进行初始固化，典型固化参数曲线如图7.2-18所示。

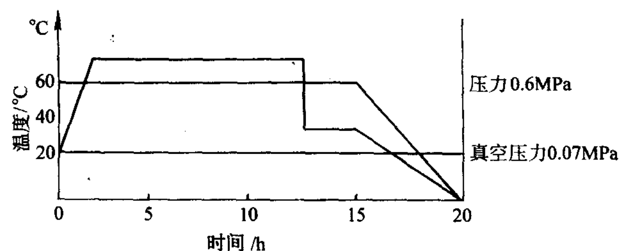


图7.2-18　典型初始固化时间、温度、压力曲线

e）整体加强结构　螺旋型柔性加强构件可以在模板铺层最后一次压实后，将其铺放到模板背面与模板共固化，也可以在模板初始固化完成后，进行二次操作。从制造成本考虑，宜选择共固化。

在模具背面放加强件的部位，铺2～3层预浸布或预先浸好的湿布，布要切成与所用加强件宽度相同。加强件切成一定长度后，放入包有脱模薄膜的真空袋，将加强件放到模具的适当位置，轻压，使其粘到预浸布或预先浸好的湿布上。用预浸布或预先浸好的湿布将加强件与模具形成一体，典型铺层如图7.2-19所示。铺层厚度取决于模具尺寸及形状，一般4～6层。如采用加强件交叉结构，要在交叉处周围用预浸布或预先浸好的湿布把加强件相互连接，如图7.2-20所示。

f）模具支撑结构　复合材料模具支撑结构可以选择图7.2-14和图7.2-15所列出的构件进行组合，也可以选择金属支撑结构，模板与金属支撑之间不固定连接，以避免模板与金属支撑由于线胀系数不同而产生应力。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

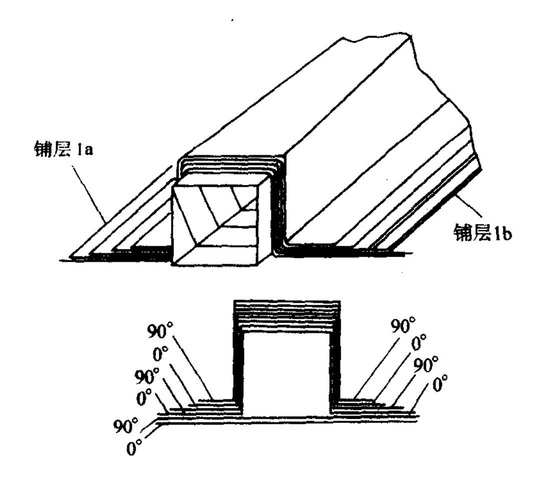


图 7.2-19 整体加强结构典型铺层

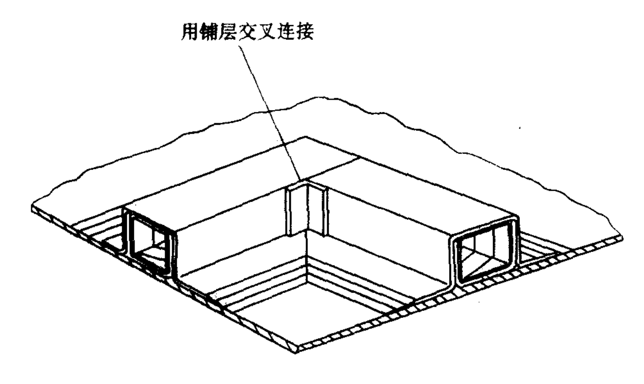


图 7.2-20 加强件交叉连接形式

g）后固化　模具后固化是在脱模后进行，一般不需要支撑。典型后固化周期如图 7.2-21 所示。在后固化过程中要根据所使用的预浸布体系，严格控制升降温速率，一般升降温速率 1～2℃/min。后固化处理完的模具，修整后可以投入使用。

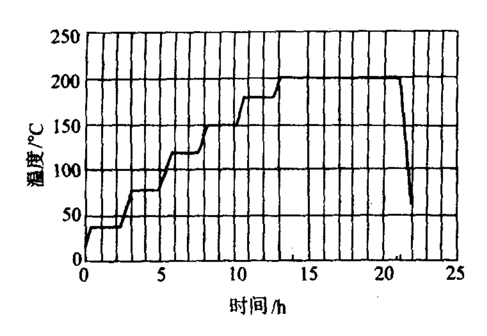


图 7.2-21 典型后固化曲线

4 预浸料/真空袋－热压罐成型工艺

(1) 预浸料/真空袋－热压罐成型工艺基本原理

预浸料/真空袋－热压罐成型和压力袋与真空袋成型工艺，属同一种类型成型工艺方法，均是借助于成型袋与模具之间抽真空形成的负压和/或袋外施加压力（压力袋成型仅有袋外正压力），使复合材料坯料紧贴模具，再经固化，制成与模具形状一致的制件。该类成型工艺的最大优点是仅用一个半模（阴模或阳模）就可以得到形状复杂、尺寸较大、质量好的制件，也能制造夹层结构。

预浸料/真空袋成型工艺是能过真空袋抽真空对制件施压，压力较小，0.05～0.07 MPa 的压力。多用于凹模成型制件，如图 7.2-22 所示。凹模真空袋成型用于制造制件形状复杂而外表面质量要求不高的制件。预浸料/真空袋组合在烘箱内加温固化成型。

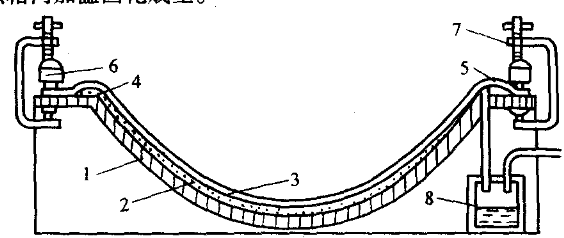


图 7.2-22 预浸料/真空袋凹模成型示意图

1—模具；2—毛坯；3—橡皮毯；4—气体收集器；5—垫圈；6—螺栓；7—弓形夹；8—树脂收集槽

预浸料/压力袋成型工艺是通过向压力袋输入压缩空气实现对制品加压，压力可达 0.25～0.5 MPa，加热方式通常采用在金属模具中加电热丝加热，凹模凸模均可采用，如图 7.2-23 所示。

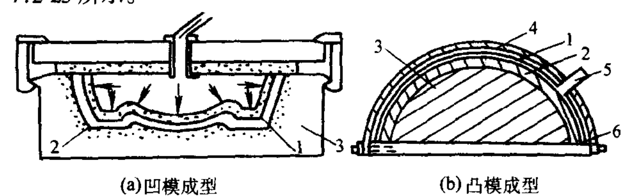


图 7.2-23 预浸料/压力袋成型工艺示意图

1—橡皮袋；2—毛坯；3—模具；4—外壳罩（钢制）；5—接管嘴；6—底板

热压罐是一个圆筒形的金属压力容器，可以实现罐内均匀加热和加压，一般卧式放置。通过压缩空气加压，压力一般控制在 1.5～2.5 MPa，利用热空气、蒸气或模具内加热元件加热，固化成型制件。热压罐装置示意图见图 7.2-24。制件预浸料成型工艺组合如图 7.2-25 所示。

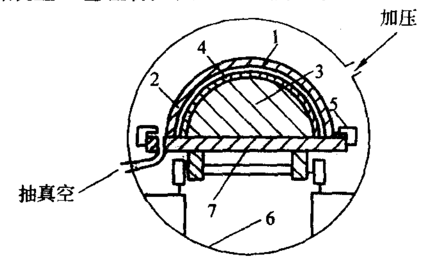


图 7.2-24 热压罐装置示意图

1—橡皮囊；2—成型套；3—模具；4—毛坯；5—弓形夹；6—热压罐；7—底板

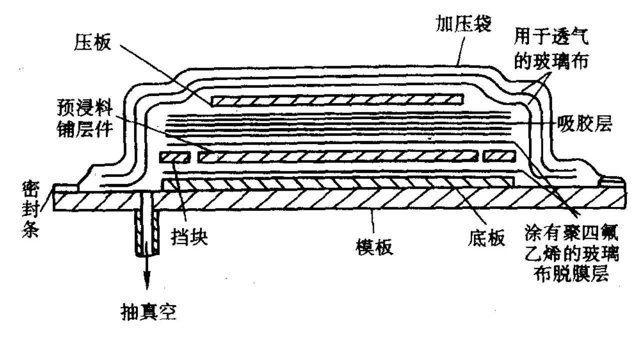


图 7.2-25 制件预浸料成型工艺组合示意图

(2) 预浸料/真空袋/热压罐成型工艺特点与应用范围

热压罐成型工艺是目前广泛应用的先进复合材料结构、

蜂窝夹芯结构及金属或复合材料胶接结构的主要成型方法之一，制造的构件可应用于航空航天领域的主承力和次承力结构，其特点见表7.2-19。

热压罐成型工艺主要适用于如表7.2-20所示的热固性复合材料、蜂窝夹芯结构及胶接结构的成型。

表7.2-19　热压罐成型工艺特点

序号	特点		说　明
1	优点	罐内压力均匀	因为用压缩空气或惰性气体（N_2、CO_2）或惰性气体与空气混合气体向热压罐内充气加压，作用在真空带表面各点法线上的压力相同，使真空带内的构件在均匀压力下成型、固化
2		罐内空气温度均匀	因为热压罐内装有大功率风扇和导风套，加热（或冷却）气体高速在罐内循环，罐内各点气体温度基本一样，在模具结构合理的前提下，可保证密封在模具上的构件升降温过程中各点温差不大。一般迎风面及罐头升降温较快，背风面及罐尾升降温较慢
3		适用范围较广	模具相对比较简单，效率高，适合大面积复杂型面的蒙皮、壁板和壳体的成型。可以成型或胶接各种飞机构件。若热压罐尺寸大，一次可放置多层模具，同时成型或胶接各种较复杂的结构及不同尺寸的构件。热压罐的温度和压力条件几乎能满足所有聚合物基复合材料的成型工艺要求，无论是低温成型的聚酯基复合材料，还是高温（300～400℃）和高压（>10 MPa）成型的PMR－15和PEEK复合材料，还可完成缝纫/RFI等工艺的成型
4		成型工艺稳定可靠	由于热压罐内的压力和温度均匀，可保证成型或胶接的构件的质量稳定。一般热压罐成型工艺制造的构件空隙率较低，树脂含量均匀，相对其他成型工艺，成型的构件力学性能稳定、可靠，能保证航空航天胶接结构的胶接质量。迄今为止，要求高承载的绝大多数复合材料构件都采用热压罐成型工艺
5	缺点	投资大成本高	与其他成型工艺相比，热压罐系统庞大，结构复杂，属于压力容器，投资建造一套大型热压罐的费用很高；由于每次固化都需要制备真空密封系统，将耗费大量价格昂贵的辅助材料，同时成型中要耗费大量能源

表7.2-20　热压罐成型工艺适用范围

序号	适用范围		说　明
1	适用于多种结构	层合结构	复合材料板、梁、肋、框、蒙皮、壁板及共固化整体成型结构等的成型
		夹芯结构	金属蜂窝夹芯结构、复合材料蜂窝夹芯结构及其他夹芯结构的成型
		胶接结构	金属与金属或复合材料与复合材料间的胶接成型
		缝纫结构	缝纫/RFI成型的加筋壁板等
2	适用于各种结构尺寸	航空	可成型小型和大型飞机构件或部件（热压罐必须足够大）
		航天	可成型大型筒形件
3	局限性		形状特别复杂及制造成本不能很高的结构不适于用热压罐成型，可根据具体情况选择RTM低成本成型工艺或其他成型工艺

(3) 热压罐成型工艺过程

1) 复合材料构件制造过程　复合材料构件制造工艺流程见图7.2-26，制造过程的细节说明见表7.2-21。

2) 胶接结构的构件制造过程见先进复合材料胶接技术一章。

(4) 热压罐成型工艺的整体成型方法及基本要求

热压罐成型工艺的整体成型方法及基本要求见表7.2-22。

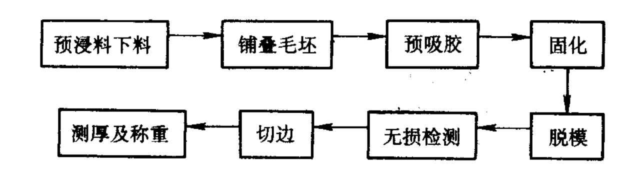


图7.2-26　复合材料构件制造工艺流程

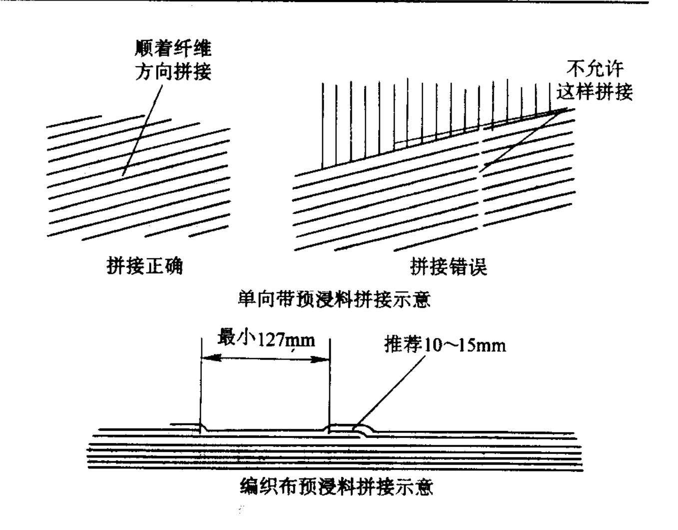


图7.2-27　单向带预浸料及编织布预浸料拼接示意图

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

表 7.2-21　复合材料构件制造过程

序号	步骤	说　明
1	预浸料下料	①按所用预浸料标准对预浸料进行检验；测出各预浸料的树脂含量，并记录，以便吸胶系统计算时使用 ②可展开成平面或可近似展开成平面的铺层和插层按样板或用自动下料机下料。常用的下料方法有手工下料或自动下料，手工下料灵活，投资少，但效率低，适于单件和少量零件/构件的生产；自动下料精度高，速度快，但投资大，适于工程化批量生产 ③不能展开成平面或近似展开成平面的铺层和插层，将预浸料裁成适当宽度的条形 ④手工铺叠时，操作人员必须戴手套，不能用手触摸预浸料；剪裁时必须注意纤维的方向，一般要求纤维的方向偏差≤1°；下好的料应平面放置，严禁折叠 ⑤将各个下料单元编号，并记录预浸料号
2	铺叠	①可展开成平面或近似展开成平面的蒙皮类零件，可在平面铺叠，或在模具上铺叠。不能展开成平面或近似展开成平面的蒙皮类零件只能在模具上铺叠 ②梁、肋、框、筋条等类零件只能在模具上铺叠 ③按铺叠样板或模具定位线铺叠 ④每铺一层要用橡胶棒或刮板将预浸料展开刮平，尽量除去层间的空气，必要时可用电吹风或电熨斗辅助铺叠 ⑤铺叠时要经常拼接预浸料，必须顺着纤维方向拼接，在拼接处理要做到搭接而少重叠，并将各层的拼接缝错开，一般单向带预浸料拼接间隙为 1 mm；编织物预浸料只允许搭接，不允许拼接，搭接宽度为 10 ~ 15 mm，见图 7.2-27 ⑥在凹陷区和拐角或有曲率的区域应展平压实；在凹陷处应注意架桥 ⑦做铺叠记录，包括序号、层数、角度、预浸料名称、预浸料号等
3	抽真空预压实	一般毛坯较厚时，每铺叠 10 层左右进行一次抽真空处理。目的是排出铺叠过程中裹入的空气及预浸料中的挥发分，保证构件的内部质量
	预吸胶	①计算各个毛坯单位面积应吸树脂量，设定各吸胶系统 ②各个预吸胶工艺组合封装 ③按预浸料状态制定预吸胶规范
4	组装	将各个预吸胶后的零件在模具上组装在一起，并封装真空带
5	固化	按预浸料标准、测定的凝胶试验结果及构件的温度场制定固化规范
6	脱模	固化后，将芯模从构件中取出。注意：不能损伤构件。一般在模具设计合理的情况下，脱模应比较容易，脱模的难易程度取决于模具设计的是否合理
7	无损检测	按生产构件的技术条件和图样要求，用超声 C 扫描或弱 X 射线检测固化构件的内部质量，并提供检测报告
8	测厚	用超声测厚仪或其他测厚量具测出构件的厚度，重要件一般都要求测厚
	切边及打磨	按构件的外缘线，切边或打磨 切边方法有：①砂轮片切割机切割，具有实用、简单和易于调整的特点。②超声波切割，切割效率高，切割速度可达 3 m/s，若配以计算机控制和采用锋利刀具可确保其高的切割精度，且总的投资成本不高。③高压水切割，适于碳纤维复合材料，尤其是芳纶纤维复合材料的切割，但对于厚板切割口为喇叭口，且参数控制不好会引起切割边分层。④激光切割，价格贵，且仅限于薄板的切割。目前，经常使用的是金刚砂轮刀或高压水切边，但超声波切割应是选择方向 打磨：对复合材料来说，打磨包括面内打磨和边缘打磨，面内打磨是针对构件表面有树脂堆积进行的修磨；边缘打磨则是指打磨边缘毛刺、齿口等
	称重	一般航空、航天件都需要称重，称重精度按构件的质量而定

表 7.2-22　热压罐成型工艺的整体成型方法及基本要求

序号	整体成型方法	说　明	基　本　要　求
1	共固化成型	全部结构一次共固化成型。如机翼、平尾和垂尾蒙皮加筋壁板，前机身和中机身上、下壁板等，图 7.2-28	必须避免在高温（180℃）条件下进行线胀系数大的金属材料与复合材料整体成型（共固化或胶接）
2	二次胶接成型	先成型零件，再用结构胶黏剂胶接成整体结构。如内外侧升降副翼、方向舵等，见图 7.2-29	
3	共固化胶接成型	先成型部分零件，再在此零件上共固化胶接其他零件。如先成型蒙皮，在此蒙皮上共固化胶接筋条；先成型下蒙皮，在此蒙皮上再胶接 NOMEX 蜂窝，同时共固化胶接上蒙皮，成为蜂窝夹芯结构口盖或框等，见图 7.2-30	

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

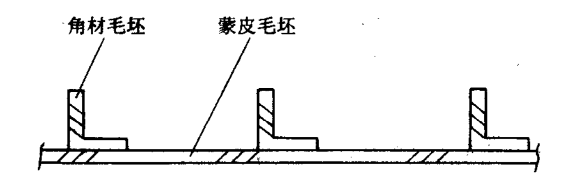


图 7.2-28　共固化成型（蒙皮与角材同时固化）

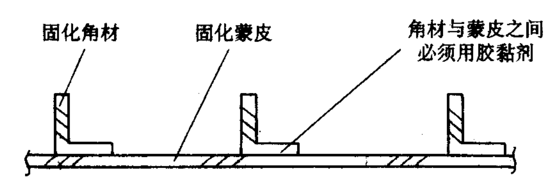


图 7.2-29　二次胶接成型
（蒙皮与角材都已固化，再胶接成为一体）

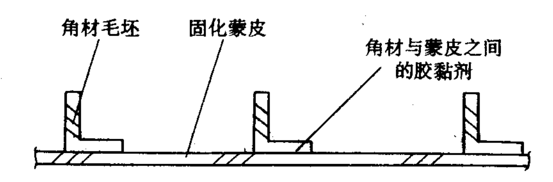


图 7.2-30　共固化胶接成型
（蒙皮先固化，再共固化胶接角材）

（5）热压罐成型工艺成型方案的确定

成型方案的确定必须经过以下步骤，见图 7.2-31。大型复合材料构件成型方案必须经过工艺试验和盒段试验验证，得出可靠结论后，才能确定。

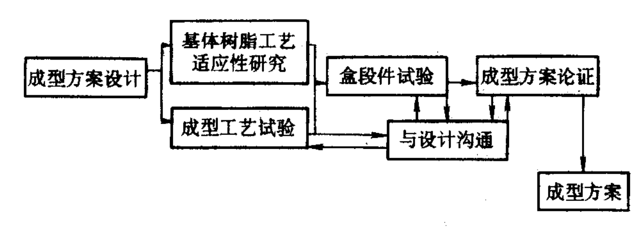


图 7.2-31　热压罐成型工艺成型方案的确定过程

5　预浸料/模压成型工艺

根据模压料中基体树脂与增强材料的浸渍方式不同，模压成型工艺可分为两类：如果基体树脂在成型时和增强材料几乎同时加入模腔，则称为湿法成型工艺，如手糊模压、预成型坯模压法；若基体树脂在成型前就已与增强材料充分混合浸渍，制备成模压料，且在成型时直接加入到模腔内，则属于半干法或干法成型工艺，如预混料模压等大部分模压方式。

根据增强材料物态和模压料品种，模压成型工艺可细分为以下几种。

1）层合模压　将预浸布或预浸毡剪裁成所需形状，经叠层后放入金属对模中加热加压成型制品的工艺方法。适用于结构较简单、型深较浅的薄壁制品，在形状简单的防热制品、防腐部件上应用较多。特点是增强材料在成型过程中无显著流动。

2）缠绕模压　将预浸的纤维或织物布带缠绕在芯模上，再放入金属对模中加热加压成型的工艺方法。适用于有特殊要求的制品及管材或回转体截面制品。随着热压罐、液压釜等复合材料成型设备的广泛应用，该成型工艺方法在工程应用上相对减少。

3）定向铺设模压　把单向预浸料（纤维或无纬布）沿制品主应力方向铺设成料坯，然后将料坯放入模具中加热加压成型的工艺方法。该方法制品中纤维含量高，可按制品受力情况设计纤维方向及分布，适用于成型单向强度要求高的制品。

6　缠绕成型工艺

纤维缠绕工艺随新材料应用领域的不断扩大和推陈出新，有了飞跃性的发展，并取得了崭新的成就。这主要体现在装备的发展、原材料的发展、缠绕技术的发展三个方面。

（1）缠绕设备的发展

纤维缠绕装备是以纤维缠绕机为核心的。在过去的一段时间里，一直是机械式、链条循环式缠绕机为主，目前，这种缠绕机仍在使用。但是，自从微型计算机开始在纤维缠绕机上得到广泛应用，已从一芯轴发展到二芯轴，甚至多芯轴的第四代产品。计算机控制缠绕机和机械式缠绕机相比，具有无可比拟的优点：它可以使缠绕工作变得更加科学化。如工艺参数的优化组合，不需要再进行常规的实验，用实验法得到数值后，进行计算分析，最后选定，而是借助计算机可直接得到。这就保证了整个缠绕工艺过程中，每一个对产品质量有影响的因素，都视为工艺参数。工艺参数可以在计算机上用示数法进行优化组合。被优化组合的工艺参数被作为指令输入到计算机控制系统中付诸实施，这不仅减轻了过去的繁琐试验、数据归纳、分析计算，也扩大了缠绕制品的应用领域。目前，已有机械手操纵缠绕机，大大减轻了人的劳动程度，并向高层次的机械化、自动化、机器人操作等方面发展。

（2）原材料方面的发展

为使缠绕结构件具有更高的比强度、比弹性模量、低收缩率、耐疲劳、耐腐蚀、低的线胀系数，在增强材料方面，除了玻璃纤维外，又相继开发出碳纤维、芳纶、碳化硅纤维、硼纤维、陶瓷纤维以及各种纤维混杂应用等，已应用到缠绕工艺中。树脂方面也采用了许多改性树脂品牌。

（3）缠绕技术的发展

1）热固性复合材料缠绕技术的发展　热固性复合材料缠绕技术主要包括原材料选择、芯模结构及制造、缠绕机及辅助装置、浸润技术、缠绕工艺及固化技术等。缠绕技术的发展主要有以下几方面。

① 预浸湿缠绕工艺　这种工艺方法是在综合干法和湿法优点的基础上发展起来的，此方法的缠绕过程和湿法几乎相同，只是缠绕机上不设浸胶槽，没有浸胶过程，浸渍工艺是在缠绕前，在单独的预浸生产线上完成的。与干法预浸纱（prepreg）不同，基体的状态始终与浸渍工艺完成时相同，在冷冻贮藏期间，黏度基本上不增加，不存在 B 阶段。干法、湿法与预浸湿法的优缺点见表 7.2-23。

表 7.2-23　三种缠绕工艺方法的比较

项目	干法	湿法	预浸湿法
缠绕场所清洁状态	最好	最差	几乎与干法相同
增强材料规格	较严，不是所有规格都能用	任何规格	任何规格
使用碳纤维可能引发的问题	不存在	碳纤维飞丝可能导致故障	不存在
树脂含量控制	最好	最困难	并非最好，黏度可能有少许变化

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

续表 7.2-23

项目	干法	湿法	预浸湿法
材料储存条件	必须冷藏，有储存记录	不存在储存问题	类似于干法，但储存期较短
纤维损伤	取决于预浸装置，损伤可能性大	损伤机会最少	损伤机会较少
产品质量保证	在某些方面有优势	需要严格的质量控制程序	与干法类似
制造成本	最高	最低	略高于湿法
室温固化可能性	不可能	可能	可能
应用领域	航空/航天	广泛应用	类似干法

② 带缠绕工艺　这是适应航天结构提出的高结构、效率要求，在纤维缠绕技术的基础上发展起来的。其原理和所用原材料是湿法螺旋缠绕和预浸带平面缠绕的有机结合。此法以附有背衬纸的预浸带为原材料，实现螺旋缠绕和环向缠绕，因而对制品几何形状和尺寸有严格限制，应用领域相当狭小。带缠绕工艺装置了独特的预浸带引导系统和缠绕头，从而使单向预浸带在芯模表面上，实现不打折、致密贴实和均匀分布的工艺要求，单向带的宽度、厚度、纤维排布准直性及胶量都可以达到非常精确的水平，因而带缠绕结构的力学性能明显高于纤维缠绕。两者的比较如表 7.2-24 所示。

表 7.2-24　纤维缠绕与带缠绕的比较

力学性能（相对值）	0°拉伸性能		面内剪切性能		压缩强度
	强度	模量	强度	模量	
带缠绕	100	100	100	100	100
纤维缠绕	83	93	72	97	82

③ 平面缠绕系统的完善　传统的平面缠绕，通常只有两个运动机构。一个是绕丝嘴围绕芯模做圆周运动（y 轴），另一个是芯模自转（x 轴）。绕丝嘴转一圈，芯模转过一个纱片宽度，这就带来一个问题：每次铺放到芯模上的纱片，其两边或纱片两边与其中间部分，同芯模曲线外型贴实的松紧程度不同。这必然影响复合材料结构性能。减少纱片宽度或同时采用多个纱团，可以减轻由此造成的影响，却又引起张力不均匀问题。“窄纱片-宽纱带缠绕”技术在绕丝嘴的传动机构增添一个沿其旋转轴做间隙式前进和后退的机构，可圆满解决此问题。

④ 特种平面缠绕工艺　为克服一些等壁厚的圆锥体，如战斗导弹的头锥罩和战斗机的机头雷达罩的缠绕困难，一种特殊的平面缠绕技术应运而生。这种纤维缠绕复合材料雷达罩已用于美国波马克导弹。

⑤ 固化技术研究　固化设置极大地影响复合材料制品的固化度、基体流动和气泡的形成，进而影响复合材料的力学、电气及其他物理性能。固化技术的研究主涉及如下方面：新型固化技术，在线固化监测，最佳固化设置研究与实验验证，固化历程与固化度对复合材料性能的影响，固化程度表征及实验方法。

2）纤维铺放技术　这种技术源于纤维缠绕、机器人和带铺放技术，纤维缠绕与纤维铺放之间既有共同点，又存在着明显的不同。纤维铺放过程是把多团预浸纱束集合成准直的带状纱片并铺放到芯模或模具表面。纤维铺放的总体过程大致上与纤维缠绕及带铺放相同。不同之处在于，制品形状不限于回转体，与带铺放工艺相比，制品形状的曲率变化可以更大，甚至可用于有凹型表面的制品。

纤维铺放技术可分为一步法和两步法。所谓两步法，是指先进行纤维缠绕，再通过后成型制成最终复合材料结构。例如，在制造工字梁时，第一步缠绕一个圆形坯料，然后再通过模压成型材。

3）新的技术突破

① 纤维缠绕旅客车厢　出于制造成本和运行费用的双重考虑，用钢材和铝合金等传统材料制造旅客车厢已无潜力可挖，复合材料成为第一选择。而纤维缠绕是最佳方案。基体出发点是把车厢壳体当作矩形管考虑，据此制定缠绕工艺方案。专门设计制造的缠绕机最大缠绕直径 3.8 m，总长 25 m，有效缠绕长度 15 m。车厢体制造过程是从内表面到外表面，中间夹一层泡沫，做成夹层结构。内、外表面均为纤维缠绕层。为了提高厢体稳定性和隔声、隔热性能，也可采用 2 层泡沫和 3 层缠绕的双夹层结构。电缆管和通风管在缠绕过程直接装入车厢壁内。脱膜后在预定位置上开挖车门和窗孔。

② 纤维缠绕复合材料传动轴的开发　复合材料传动轴的最初目标是轿车，最近的应用主要是电站冷却塔，卡车、直升机、船舶、潜水艇和特种车床。据报道，有数百套冷却塔传动轴在运行中，直径为 200 ~ 300 mm，长度为 7 ~ 9 m，年增长率高达 20% ~ 25%。

③ 工艺设备辊　化学工业、塑料膜加工业、造纸工业以及印刷和出版业，最近几年逐步拓宽复合材料工艺辊的使用。其运转灵活、耐用，不像钢辊那样需要经常维修和更换。

类似的纤维缠绕技术概念，航空工业界在研制飞机后机身时也进行过深入研究，制成了网格加筋的矩形结构，但未投入使用。

纤维缠绕复合材料在基础设施中推广应用的潜力很大，主要包括桥梁、码头、高速公路、邻水结构物、航空展厅、污水处理系统、运输体系及附属设施。这一领域的应用研究是复合材料工业近几年的热点之一。复合材料特点与缠绕技术自身优势的有机结合，日益受到重视，并获得某些成功。

7　拉挤成型工艺

拉挤成型工艺是一种可以低成本高质量生产纤维束适当取向的复合材料制品的成型工艺，特别适用于中等批量以上的民用和军用产品的制造。早期拉挤制品主要是各种棒、杆、角型材等标准型材。随着拉挤工艺技术的改进和提高，现在拉挤成型工艺已能生产 S 玻璃纤维、碳纤维和芳纶等增强纤维，环氧、酚醛以及热塑性树脂等基体的航空、运输、体育用品和医疗设施等多个领域的制品。

（1）拉挤成型工艺的基本原理和技术特征

拉挤成型工艺的基本原理是连续纤维或织物在牵引拉力作用下，经浸胶后，穿过预成型模（具）预拉挤成型和成型模（具）拉挤成型并加热固化制成具有纤维取向高强度的复合材料制品，如图 7.2-32 所示。整个拉挤成型工艺过程可以看作多个单独工艺技术的有序、连续组合。第一步是形成纤维束适当取向的预成型条带；第二步预成型条带浸渍树脂（有时这两步可以平行进行，边预成型、边浸渍）；第三步是在预成型条带穿过预成型模和成型模（热定型模具）完成定型并固化形成最终制品。

拉挤成型工艺的技术特征：

1）连续纤维和/或织物在线浸渍；

2）浸胶纤维和/或织物拉挤，穿过成型模完成成型和固化；

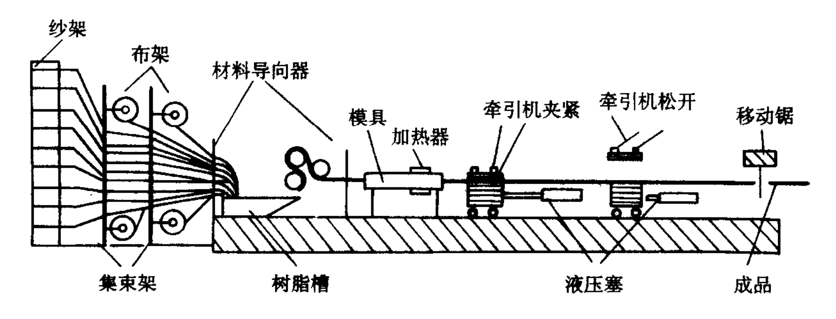


图 7.2-32　拉挤成型工艺基本原理示意图

3）所用树脂应收缩率低，能快速固化，且不含易挥发物，以保证拉挤制品尺寸稳定，一定的拉挤线速度和避免出现气泡孔隙等缺陷；

4）拉挤线速度取决于树脂固化特性和制品截面几何形状与尺寸。

成型模具一般长 0.5 ~ 2.0 m，具有成型和固化双重功能。若拉挤纤维束带成型固化需 3 min 才能穿过成型模具，则其拉挤线速度为 0.167 ~ 0.67 m/min。

拉挤线速度直接关系到生产效率，提高拉挤线速度的途径在于提高树脂固化速度，缩短穿过成型模具的时间。目前拉挤线速度已达 4 m/min，甚至达到 6 m/min。可见，树脂基体的固化时间是相当短的。

拉挤成型工艺的特点：

1）工艺简单、高效，适合高性能纤维，高纤维含量的复合材料制品中批量以上的生产；

2）拉挤可以使连续纤维充分展直，纤维的增强作用得以充分发挥，制品单向力学性能优异；

3）自动化程度高、工序少、质量稳定波动小；

4）原材料利用率高、废品率低；

5）制备非直线型、变截面制品困难，不能利用不连续纤维。

（2）拉挤成型工艺进展

拉挤成型工艺为了扩大其适用产品范围，而不断地改进和完善，主要技术进展有以下几点。

1）与在线纺织、缠绕和编织设备相结合，实现复杂的纤维预成型体连续制造和初步成型，既可以通过添加布、毡和织物来进行横向和非轴向增强，也可以采用增强纤维混杂来满足特殊性能要求。

2）改进和优化拉挤所用树脂的温度-压力曲线，采用辐射和感应加热。

3）将拉挤成型技术与树脂转移 RTM 技术有机结合，取消传统的胶液浸渍过程，从而形成了一种新的树脂直接注射拉挤成型技术。即纤维预成型体形成后，直接进入拉挤成型模具，树脂基体利用压力泵系统直接注射进纤维预成型体，然后，加热固化成拉挤制品。该技术不仅可以实现在线混合树脂，而且可以在惰性气体环境下加热，降低注射树脂黏度，提高浸渍效果。由于取消了开放式的树脂槽，不仅可以减少树脂污染，而且可以有效控制挥发分释放，有利健康和改善生产环境。

4）将拉挤技术与模压技术等相结合实现变截面制品的连续拉挤制造。为了实现拉挤预制件，可以在线变形加工，拉挤模具只完成连续生产树脂加热处于 B 阶段的预浸树脂的预成型体并直接供模压固化成型，两者相结合，即可实现变截面制品的连续拉挤制造。即 B 阶段树脂材料的拉挤预成型件被牵拉到压机两个模板之间，压机既是成型模具又是牵伸夹具，使拉挤预成型件重新塑形，在完成固化的同时，压机重新牵引下一个拉挤预成型件，连续拉挤-模压成型制件。

8　复合材料液体成型（LCM 工艺）

复合材料液体成型工艺 LCM（Liquid Composite Molding），是指以 RTM（Resin Transfer Molding）、RFI（Resin Film Infusion）及 SRIM（Structural Reaction Injection Molding）为代表的复合材料成型工艺技术，其主要原理为首先在模腔中铺放按性能和结构要求设计好的增强材料预成型体，再采用注射设备将专用树脂体系注入闭合模腔或加热熔化模腔内的树脂膜，通过树脂流动排出模腔内的气体同时浸润纤维，再经加热固化、冷却脱模，即可得到成型制品，图 7.2-33 为 LCM 工艺原理图。

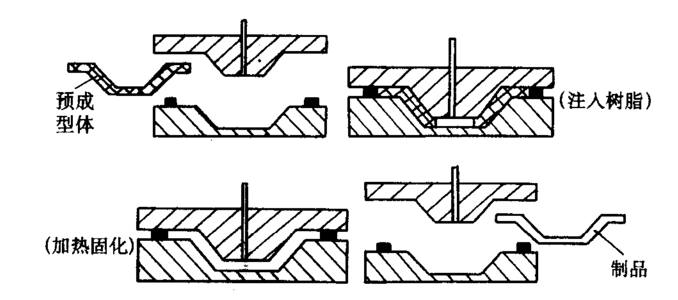


图 7.2-33　LCM 工艺原理图

LCM 工艺包含 5 个连续阶段：

1）预成型体铺放；

2）合模；

3）注射树脂；

4）树脂固化；

5）脱模。

每一个阶段都依赖于模具形状、纤维预成型体结构以及模具设计。而模具形状与预成型体结构又都取决于产品设计。成功的模具设计应该建立在 LCM 工艺过程的全过程模拟的基础上。

LCM 工艺是一种一步成型的工艺方法，具有一些其他传统工艺所无法比拟的优点：既可制造大型整体的复合材料构件，又可制造各种精密的小型复合材料构件；既能显著缩短构件生产周期，又可保证构件的整体质量。LCM 制品具有强度及性能可靠性高、成型工艺简单、生产效率高、外表光滑、环保性能好等优异特点。

也正是由于 LCM 工艺特有的成型工艺特点，又导致了一定的技术难度，在 LCM 的充模过程中，树脂必须完全充满模腔，充分浸润纤维预成型体，应尽量避免产生气泡和干斑等缺陷，因为缺陷会引起应力集中，影响制件的性能和寿命。LCM 工艺过程都是在闭合模腔内进行，预成型体渗透特性、树脂化学流变特性、注射压力、注射口与溢料口的设置等多个参数均对树脂流动浸润过程有显著影响，加之 LCM 工艺往往用于制造几何形状较为复杂的构件，由此造成树脂/纤维流动浸润过程的可控制性及可预见性较差，工艺过

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

程设计需多次实验与反复，在某种程度上可以说要得到一种优化的 LCM 工艺成本较高，在一定程度上制约了该技术的推广。

近年来由于 LCM 制件在航空航天、汽车工业、机械制造、船舶、建筑等领域的需求不断增加，进一步降低 LCM 工艺的成本成为一个急待解决的课题。应用计算机对 LCM 工艺过程进行模拟是解决这一问题的有效途径。应用计算机仿真模拟技术可以以较低的计算成本在较短的时间内得到 LCM 工艺过程中全面的有指导意义的数据，对合理设计模具和优化工艺参数有重要的作用。模拟工艺过程的主要目的是降低成本，缩短研制周期。

LCM 工艺过程计算机模拟仿真技术流程图，如图 7.2-34 所示，可以定性地预测树脂流动过程。如果输入的参数数据合理可靠，注射压力、流动速率、流动状态等就可以通过模拟准确地预报。建立模拟分析技术和数字模型的核心问题是如何获得输入的重要参数数据，如渗透率、树脂化学流变特性、热扩散以及边缘流动等。这些重要参数与复合材料的树脂体系、增强材料体系、模具以及工艺等都有紧密的联系。

为了准确获取计算机模拟所需要的参数信息，必须了解树脂流动充模过程中的物理和化学变化，提出理论数学模型。

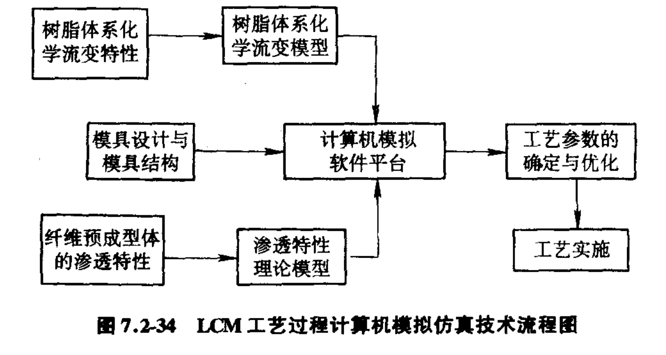


图 7.2-34 LCM 工艺过程计算机模拟仿真技术流程图

8.1 RTM 成型工艺

(1) RTM 工艺原理及流程

RTM 即树脂转移模塑（Resin Transfer Molding）的英文缩写，其工艺过程是：首先在模具的型腔内铺放好按性能和结构要求设计好的纤维增强预成型体（Perform），然后利用真空或注射装置提供的压力将专用树脂注入到闭合的模腔内，直至整个型腔内的纤维增强预成型体完全被浸润，最后进行固化成型和脱模。图 7.2-35 和图 7.2-36 分别给出了 RTM 工艺原理图和流程图。

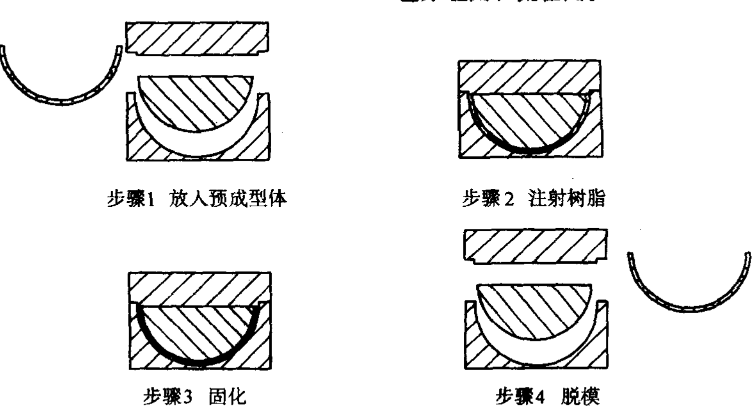


图 7.2-35 RTM 工艺原理图

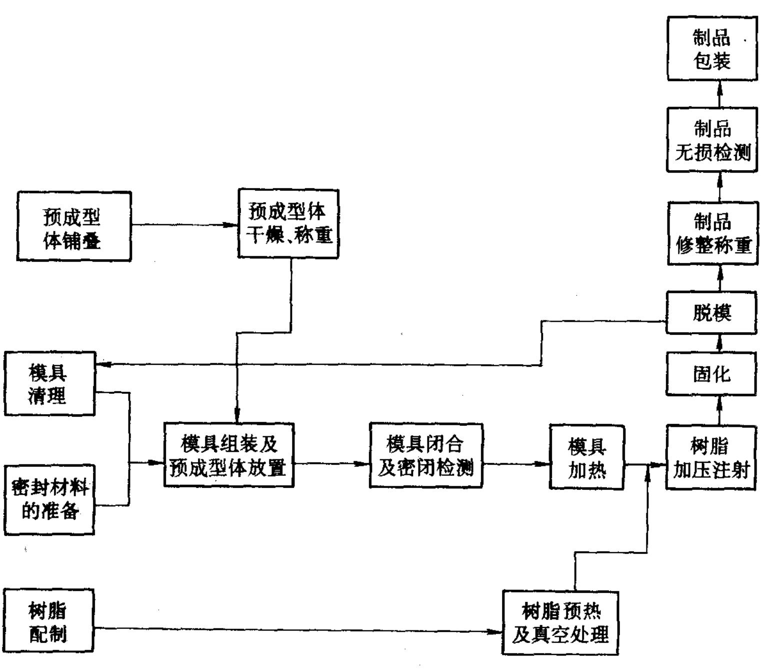


图 7.2-36 RTM 工艺流程图

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

RTM工艺过程的关键环节：

① RTM专用树脂注入模具以前要进行脱除气泡处理；

② 型腔内的预成型体边缘与模具边缘的间隙要尽量小；

③ 模具闭合、检查气密性；

④ 严格控制模具的温度及注射时间；

⑤ 选择适当的注射压力。

(2) RTM模具设计 对于高性能的航空复合材料构件，RTM模具的首选材料通常是综合性能较好的金属（如钢、铝、合金材料等）、纤维增强复合材料等。

RTM模具结构设计包括：

① 注射口、排气口的设计；

② 模具的夹紧及密封设计；

③ 模具加固方案的设计；

④ 脱模机构的设计；

⑤ 各种镶嵌件的设计等。

1) 注射口、排气口的设计 注射口和排气口位置的选择是RTM模具设计的关键，因为它不仅关系到RTM成型工艺的成败，而且关系到RTM零件的成型质量。对于RTM模具来说，注射口、排气口的设计应遵循如下原则：通过注射口、排气口的合理设计，使基体树脂尽快、均匀地分布到预织体内的每一层纤维中去，并充分浸润纤维。

遵循上述原则，RTM模具的注射口通常位于模具下方的几何形心附近，而排气口通常分布在模具上方的最远端或树脂流动的死角。但在进行具体的RTM模具设计时，应充分考虑所成型零件的特点，选择最佳的注射口和排气口的位置及数量。图7.2-37～图7.2-39给出了几种典型的注射方式。

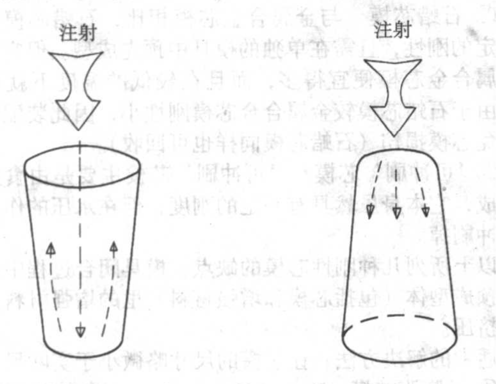


图7.2-37 杯子状零件注射方式

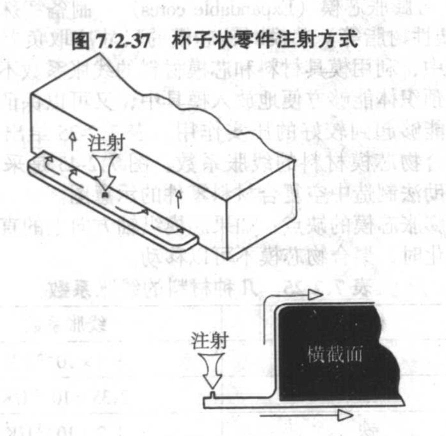


图7.2-38 带泡沫芯的零件注射方式

2) 模具的密封 模具密封的目的是为了避免树脂泄漏和空气进入模腔。密封的形式很多，图7.2-40给出了RTM模具常用的几种密封形式。

一般情况下，采用凹槽、圆形密封圈组合方法密封，在实际工作中用得较多，而且密封效果也比较好。

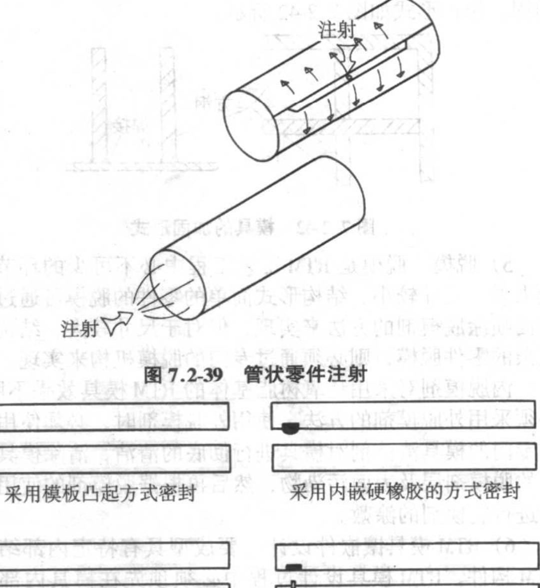


图7.2-39 管状零件注射

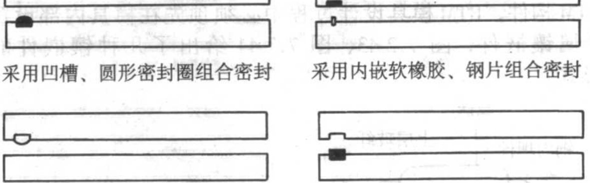


图7.2-40 几种密封结构形式

RTM模具密封条应根据具体的RTM模具型面来确定。如果型面较平整，可选用直径或截面较小的密封条；如果型面平整性较差，那么就必须选用直径或截面较大的密封条。

3) 模具的夹紧 RTM工艺特点决定了RTM模具在使用过程中要反复装配和拆卸，因此，RTM模具设计过程中，在保证密封可靠的前提下，应使模具的锁紧和拆卸更方便、更快捷。

图7.2-41给出了几种模具的锁紧方式。考虑到锁紧效果、价格等方面的因素，模具夹紧一般采用高强度的螺栓、螺母，螺栓直径的大小及数量的多少取决于锁模压力及注射过程中模具的内压。锁模压力与预成型体状态、纤维体积含量、模具刚度等因素有关；模具的内压与树脂黏度、注射压力等因素有关。

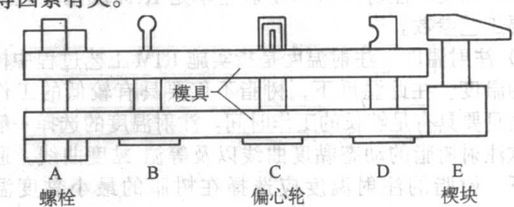


图7.2-41 模具的锁紧工具形式

4) 模具的加固 RTM工艺过程中的注射压力通常在0.1～0.6 MPa范围内，当进行尺寸不大的RTM零件模具设计时，不必考虑模具刚度对复合材料零件尺寸精度的影响。但对于大尺寸RTM零件来说，模具设计过程中就必须把刚度因素考虑进去。

模具刚度不够可能导致以下两种情况出现：一种情况是在压力的作用下模具出现“气球”现象，从而导致零件厚度超差、报废；另一种情况是模具反复使用数次之后，模具表面开裂，从而导致模具报废。为保证零件的精度，延长模具的使用寿命，模具设计时通常要考虑模具的加固。目前国内外大多采用方钢、型钢或钢板焊接的方法对RTM模具进行

加固。结构形式如图 7.2-42 所示。

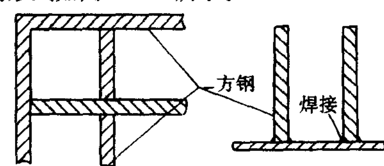


图 7.2-42　模具的加固形式

5）脱模　脱模是 RTM 工艺工程中必不可少的环节。一般来说，尺寸较小、结构形式简单的零件的脱模可通过模具表面喷涂脱模剂的方法来实现，但对于尺寸较大、结构形式复杂的零件脱模，则必须通过专门的脱模机构来实现。

内脱模剂对采用环氧树脂基体的 RTM 模具效果不明显，必须采用外脱模剂的方法。使用外脱模剂时，必须使用溶剂或专门的模具清洁剂对模具进行彻底的清洁，清除模具上残留的脱模剂层及表面污染物，然后再根据脱模剂的使用说明书进行脱模剂的涂敷。

6）RTM 模具镶嵌件设计　要成型具有特定内部结构的 RTM 构件，RTM 模具设计过程中必须预先在模具内部设置金属镶嵌件，图 7.2-43、图 7.2-44 给出了几种镶嵌件的形式。

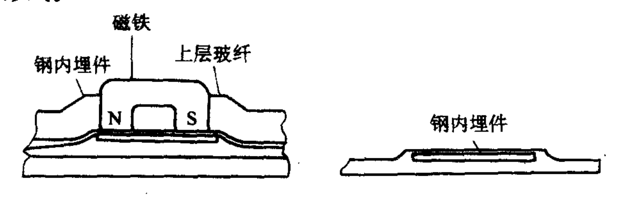


图 7.2-43　零件内部有金属预埋件

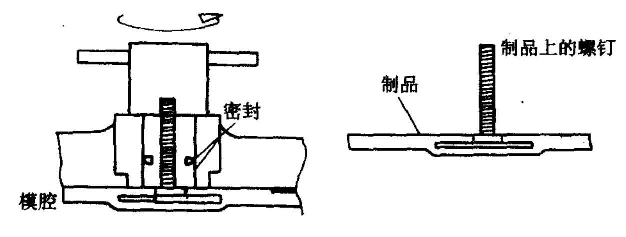


图 7.2-44　制品上嵌入螺钉

(3) RTM 成型工艺

注射温度、注射压力和注射速率是 RTM 成型工艺的三个重要工艺参数。

1）注射温度　注射温度是指实施 RTM 工艺过程中树脂注射的温度。在此温度下，树脂不仅要具有较低的工作黏度，而且要具有足够长的工作时间。注射温度的选择一般应参照欲注射树脂的动态黏度曲线以及等温-黏度曲线。通常情况下，树脂的注射温度应选择在树脂的最小黏度温度附近。

选择不合理的注射温度通常会产生以下两种情况。

① 注射温度过低造成的树脂黏度增大，不仅会导致预成型体内的纤维与树脂浸润不充分，而且可能导致 RTM 零件局部干斑、表面贫胶等缺陷。

② 注射温度过高，虽然使树脂在预成型体内的浸润速度和浸润效果得到了改善，而且有利于气泡的排除，但温度升高的同时，也会导致树脂工作时间的缩短，从而不利于 RTM 工艺的进行。

2）注射压力　注射压力是指实施树脂注射时选用的压力。注射压力的选择一般应考虑树脂的黏度、模具的刚度以及零件的结构形式等因素。

选择不合理的注射压力通常会产生以下情况。

① 注射压力过低导致的树脂在预织体内的流动速度减慢，不仅影响工作效率，而且会使大尺寸、结构形式复杂零件的预成型体不能在工作时间内与树脂充分浸润，从而造成零件贫胶或干斑等缺陷出现。

② 注射压力过高，虽然可以提高树脂在预成型体内的流动速度，提高了工作效率，但过高的注射压力不仅会增大模具的变形量，对 RTM 零件的尺寸稳定性不利，而且会使预织体内的纤维变形，特别是注射口附近的纤维。对于一般的 RTM 零件来说，注射压力通常选择 0.1～0.3 MPa。

3）注射速率　树脂的注射速率是指每分钟注入模腔内的树脂量。注射速率一般与预成型体的渗透率、树脂的黏度、模具的刚度、制件的结构尺寸及纤维体积含量等因素有关。

RTM 注射设备一般可分为两类，一类为气压式注射设备，一类为计量泵式注射设备。这两类设备均可用于单、双组分及三组分树脂的注射。

(4) 衍生 RTM 技术

RTM 技术经过数十年的发展，在传统的 RTM 工艺的基础上，已经衍变出多种新型的 RTM 成型工艺。

1）制造空心结构的 RTM 技术　RTM 技术非常适合生产空心结构的复合材料零件，其成型尺寸依赖于所使用的芯模。以下列出了几种实用的芯模。

① 金属合金芯模　通常情况下，金属合金芯模是在单独的模具中预先成型的。它的优点是：尺寸稳定性好，不易变形。但金属芯材的移出必须在较高的温度下才能实现（依据金属合金的熔点，金属合金芯模材料可重复利用）。

② 石蜡芯模　与金属合金芯模相比，石蜡芯模同样具有一定的刚性，且需在单独的模具中预先成型。但它的价格比金属合金芯模便宜得多，而且在较低的温度下就可以移出。由于石蜡芯模较金属合金芯模刚性小，因此装配过程中要避免芯模损伤（石蜡芯模同样也可回收）。

③ ‘可冲刷’芯模　‘可冲刷’芯模主要是由食盐和石膏制成，它本身虽然具有一定的刚度，但在水压的作用下可被水冲刷掉。

以上所列几种刚性芯模的缺点：模具闭合过程中可能会造成预成型体（包括芯模和增强材料）里的增强材料被上下模具挤压。

通常的解决方法：让芯模的尺寸略微小于实际尺寸。

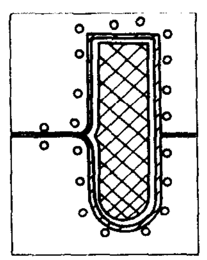
④ 可膨胀芯模（Expandable cores）　制备特殊的聚合物（如热塑性树脂等）芯模时，芯模的尺寸应取负差。在加热的模具中，利用模具材料和芯模材料的线胀系数不同，既可以保证预织体能够方便地放入模具中，又可以保证加热过程中芯模能够起到较好的压实作用。表 7.2-25 给出了几种可用做聚合物芯模材料的线胀系数。图 7.2-45 是采用热塑性芯模辅助法制造中空复合材料零件的示意图。

可膨胀芯模的缺点：如果芯模纵轴方向上的直径和曲率发生变化时，聚合物芯模不可以移动。

表 7.2-25　几种材料的线胀系数

材料	线胀系数
尼龙	8.8×10^{-5}1/K
铝	2.35×10^{-5}1/K
铁	1.2×10^{-5}1/K

⑤ 既可填充又可移出芯的薄膜　可用于空心结构成型的另一种方法是采用一种可移出芯材的薄膜，这种薄膜的内部填充有可自由流动的微粒（如沙粒、飞尘等）。首先这种可移出的薄膜是在单独的模具中成型的，并且开有一个特殊的孔，孔里面填充飞尘等可流动的微粒，接下来抽真空排出颗粒间的多余空气，然后封住孔。由于内部真空的存在，使



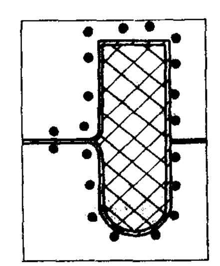


图 7.2-45　采用热塑性芯模辅助法制造中空复合材料零件示意图

其具有一定的刚性，并能够保持一定的形状。这种芯模的优点之一就是可以避免增强材料在合模过程中被挤压。当这种芯模放入树脂注射模以后，水的进出就可以使芯模产生膨胀。这种技术叫 Smartcore 技术，是由 Plastech TT，UK 发展起来的。主要缺点是芯模预成型过程复杂。

⑥ 可充气膨胀（气囊）芯模　为了克服上面几种芯模存在的缺点，一种可充气膨胀的芯模被广泛应用。这种可充气膨胀芯模又叫气囊（Bladder），可充气气囊与 RTM 工艺相结合形成了 RTM/气囊工艺。图 7.2-46 给出了 RTM/气囊工艺的流程图。

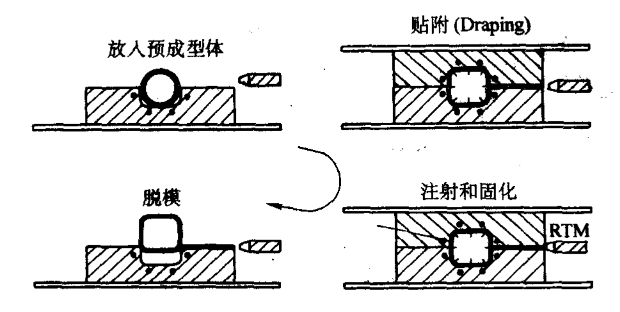


图 7.2-46　利用 RTM/bladder 技术制造空心复合材料制件

在 RTM/气囊成型工艺中，干态织物、纤维毡或编织管在可膨胀气囊上预成型以后放入加热的模具中，然后闭合模具、密封气囊，使可膨胀气囊充压、膨胀。气囊产生的内部压力使干态织物（纤维增强材料）紧贴型腔的表面，然后通过 RTM 技术，注入树脂，浸润纤维增强材料，最后固化成型、脱模。图 7.2-47 是方形型腔内的预成型体利用可延展聚酰胺膜来实现贴附过程的示意图。

影响 RTM/气囊技术的几个主要工艺参数：

a）树脂的注射温度；

b）模具温度；

c）注射压力和相对体积流动速度；

d）注射过程中气囊的内部压力；

e）注射完毕及固化过程中气囊的压力。

上述工艺参数中，气囊的内部压力是最重要，因为它不仅影响叠层板及其表面质量，而且影响制件的纤维体积含量。通常情况下气囊的内部压力应满足 $p_{气囊} - p_{注射} > 0.1 \sim 0.2$ MPa。

2）TERTM 技术　TERTM（Thermal Expansion Resin Transfet Molding）即热膨胀树脂传递模塑技术是一种独特的技术。它使用的是聚氨酯、PVC、聚氨酯泡沫塑料等作为预成型坯的芯料。注射过程中树脂同时渗入芯材和预成型坯中。芯材在加热条件下发生膨胀，进而与纤维增强材料粘合。目前 TERTM 技术已在小型飞机舱门的制造中得到了应用，如 Cessna206 型飞机舱门就采用了该技术。

TERTM 技术的优点在于提高强度，减轻重量，降低成本，可以替代传统的铝合金材料。

3）共注射 RTM 技术　虽然真空辅助 RTM（VARTM）是一种公认的可以成型较大复合材料构件的较为经济的工艺方法，但此种工艺方法主要适用于单树脂（Single-resin）体系。目前随着多层结构复合材料需求的不断增加（这种结构每层都由不同的材料体系构成，如整体装甲的多层结构能够提供结构性能、抗弹、抗火、吸波等多种功能），新的工艺方法也不断出现，如共注射 RTM 方法等。利用共注射 RTM 成型方法，可能通过一次工艺成型来满足复合材料的多功能需要，这样不仅降低了成本，而且免去二次胶接或二次共固化等工序。共注射 RTM 的工艺原理如图 7.2-47 所示。

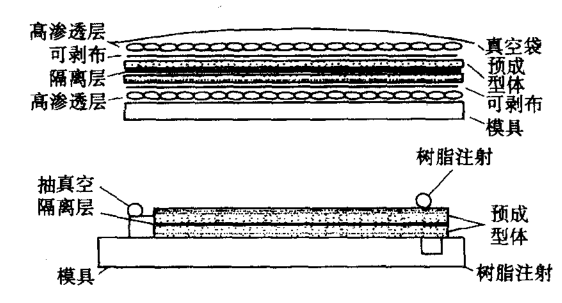


图 7.2-47　真空辅助共注射成型工艺原理图

图中所示的隔离层所起的作用是隔离两种不同的树脂。隔离材料的选择方法如下。

① 选用低渗透率的材料作为隔离材料。此种方法要求隔离层与纤维预成型体的渗透率相差较大。

② 选用与预成型体相同的材料，预先浸润树脂作为隔离材料。此种方法要求两种树脂具有非常相似的黏度，选用此种隔离材料有利于层与层之间的粘接。

③ 选用薄膜作为隔离材料，薄膜使两种树脂完全隔离开，在固化前，通过树脂渗薄膜来提高层间韧性。

4）AdvRTM™技术　AdvRTM™技术是由 Dow-UT 公司研制开发，涉及到胶粘化学、编织工艺、预成型体的自动铺叠和模具设计等方面的技术。

图 7.2-48 和图 7.2-49 分别给出了 AdvRTM™成型工艺流程图和运用 AdvRTM™技术制造民用飞的发动机叶片（直径 2.8 m）的流程图。

5）柔性 RTM（FRTM）技术　所谓柔性 RTM 技术就是将预成型体放置在两片橡胶膜片中，然后注入树脂，待树脂与预织体浸渍后，将整个膜及片其包裹物放在模具中固化成型。由于增强材料的铺贴和浸渍都是在平面进行的，这不仅可以节省大量的铺贴时间和人力消耗，而且可以简化进胶口和出胶口的配置，稳定成型工艺。此外制件的表面光洁度取决于橡胶膜片的表面质量，与模具的表面光洁度无关，因而可以大幅度降低模具的成本。由此可以看出柔性 RTM 技术具有较好的综合效益。但由于该技术是先成型平面，然后再变成其他的型面，这对一些型面复杂的构件（如高径比较大或曲率较大的构件）是较难实现的，因此 FRTM 技术的应用范围有一定的局限性。

8.2　RFI 成型工艺

(1) RFI 工艺原理

RFI 成型工艺是复合材料液态成型工艺的一种。其主要原理是通过真空或压力的作用使基体树脂渗透到纤维预成型体里面，并排除基体树脂和模腔中的全部气体和彻底浸润纤维。图 7.2-50 为 RFI 工艺组合示意图，图 7.2-51 为 RFI 工艺流程图。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

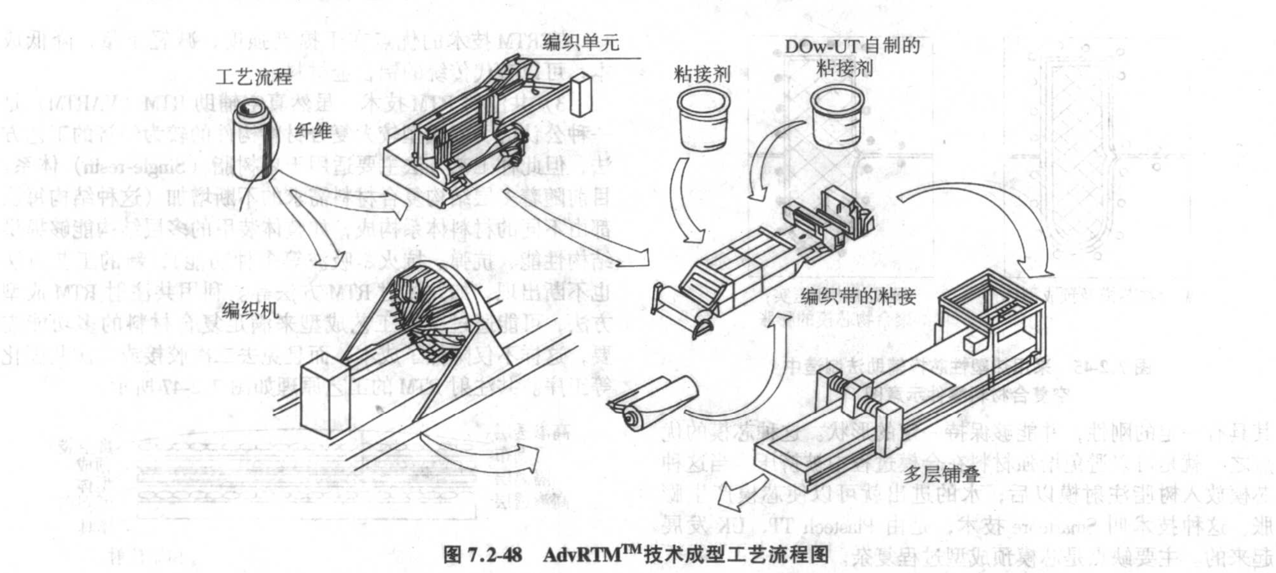


图 7.2-48　AdvRTM™技术成型工艺流程图

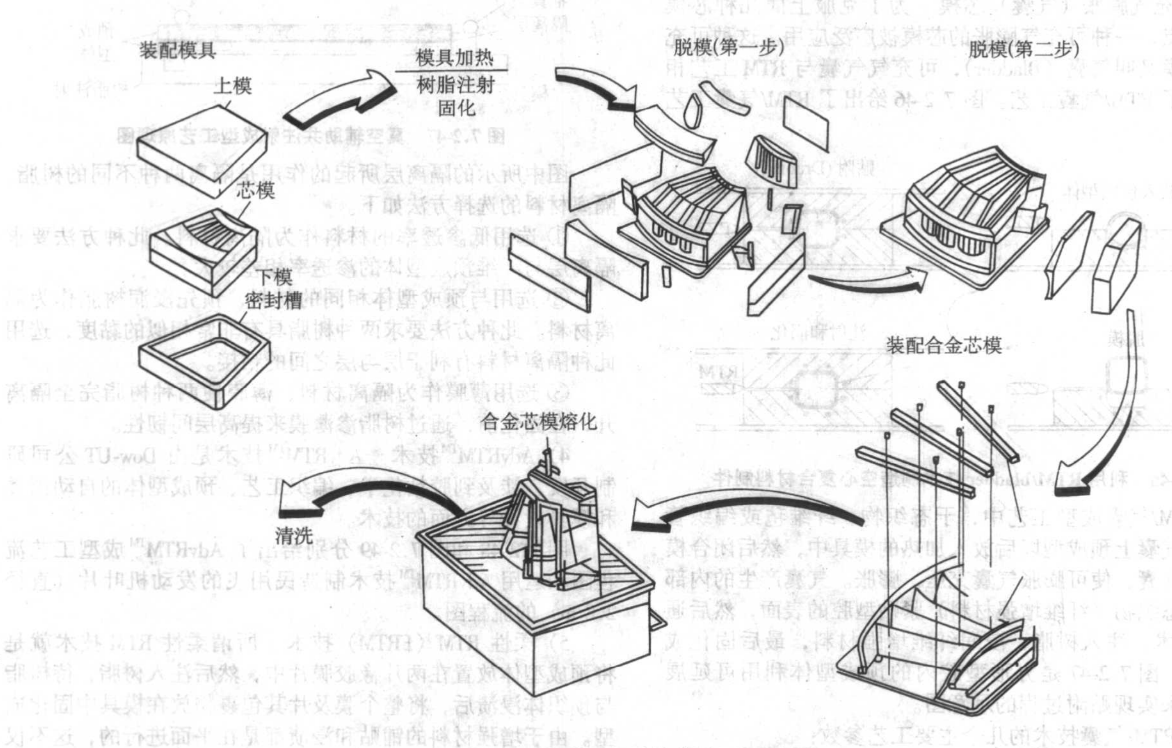


图 7.2-49　发动机叶片成型工艺流程图

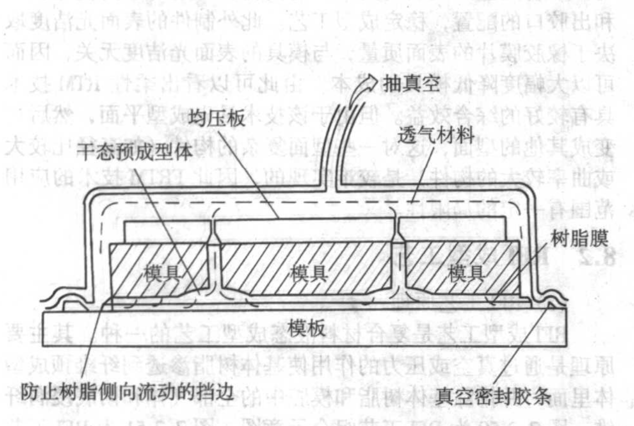


图 7.2-50　RFI 工艺组合示意图

RFI 成型工艺与传统复合材料成型工艺的本质区别就在于 RFI 工艺纤维/树脂的浸润是由低黏度的树脂在增强材料预成型体中渗透并排除预成型体中的气体和基体树脂中的气体而完成纤维/树脂的浸润。

RFI 工艺所涉及的主要工艺理论基础：

1）流动浸润机理；

2）纤维预织体技术、渗透特性机理及模型；

3）低黏度树脂及其化学流变特性。

（2）RFI 模具设计

模具设计和制造在 RFI 工艺过程中起着至关重要的作用。除了要考虑模具的结构刚度、热容量、线胀系数、重量和脱模性等因素外，最重要的是要保证树脂在真空及压力的作用下由下至上渗透到预成型体内部完成树脂与纤维充分浸润。图 7.2-52 给出了一般加筋结构形式的 RFI 模具示意图。

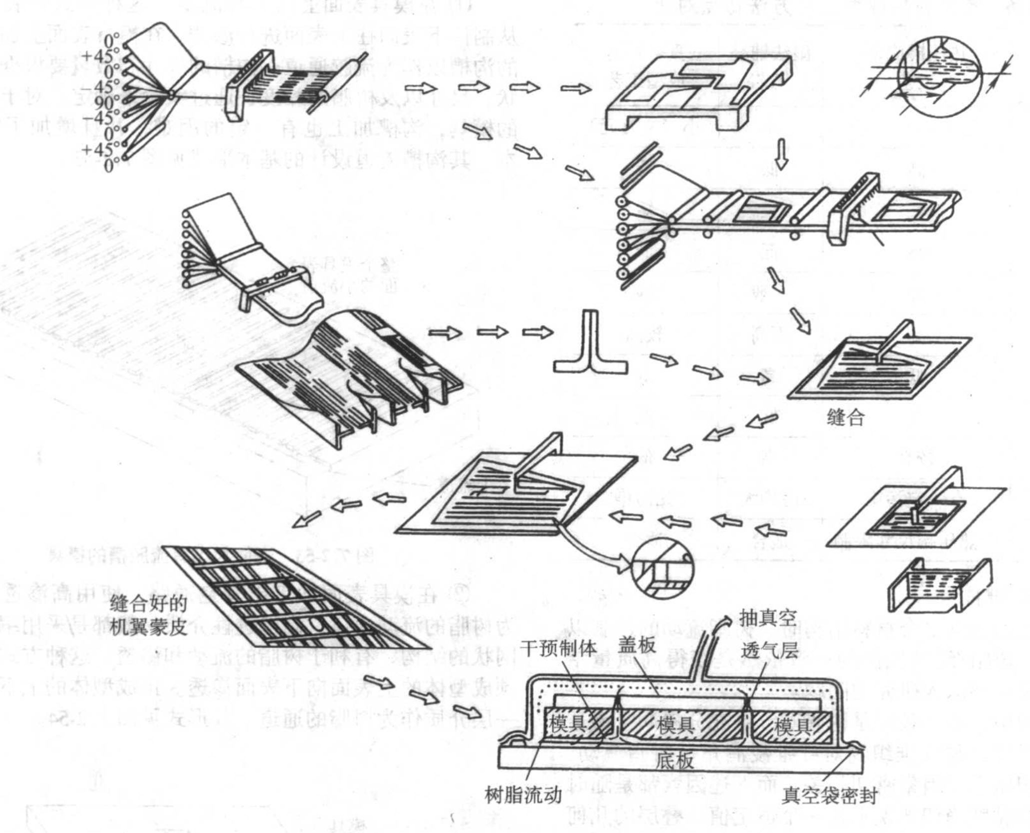


图 7.2-51　缝编/RFI 工艺流程示意图

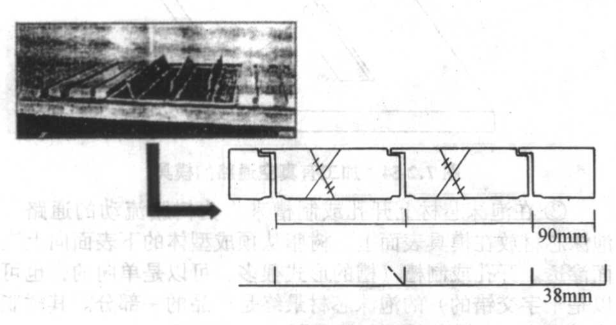


图 7.2-52　加筋结构的模具形式

8.3　VARI 成型工艺

真空辅助成型工艺 VARI（Vacuum Assisted Resin Infusion）就是一种新型的低成本的复合材料大型制件的成型技术，它是在真空状态下排除纤维预成型体中的气体，通过树脂的流动、渗透，实现对预成型体的浸渍，并在室温下进行固化成型，形成一定树脂/纤维比例的工艺方法。该法有望使复合材料的成本大幅降低。

(1) VARI 工艺原理

VARI 同 RTM 工艺相比较，在一些方面有相似的地方，例如使用干纤维制成预成型体和蜂窝夹芯。然而，VARI 又和 RTM 工艺不同，它不需要一个闭合的、能承受注射压力的模具，也不需要成型压力。用 VARI 制造复合材料制件时仅仅需要一个在真空下不会漏气的单面模具。传统复合材料成型工艺使用的模具都是浇铸或金属制成的，符合它的要求。VARI 使用一个单面的模具和一个简单的真空袋，很容易地用面板和芯材成型出大面积（186 m^2）的夹芯结构的制件，而且高性能的 3 维构造的制件的重量可达 1 500 kg。VARI 工艺需要刚性模具来铺放纤维预成型体，模具只为保证结构型面满足要求；简化了模具制造工序，节省了费用；复合材料制件的外表面覆盖柔性的真空袋薄膜。这些就比 RTM 成型简化了许多，成本也节省了许多。用于 VARI 成型的树脂多半需要在 80℃左右作业，少数树脂可在室温下固化，整个工艺操作在常温下进行，无需加热；只需真空压力，无需额外的压力。

和以往传统的复合材料成型工艺相比较，VARI 更适合成型大厚度、大尺寸的制件；尤其是对于大厚度、大尺寸的船舶、汽车、飞机等结构件，VARI 是一种十分有效的成型方法；在真空压力下树脂慢慢流动，并且利用真空辅助成型专利中的树脂分配系统，树脂将完全渗透、浸渍层合板。使用两个单面蒙皮的或夹心的结构，整个层合板就可以在一次渗透过程中完全浸渍，取消了相对较弱的二次胶接，解决了因二次胶接而带来的工作麻烦。采用传统复合材料成型工艺制造大型制件时，模具选材和制造困难，而且成本昂贵；如分段制造，将增加制造工序，还须考虑到装配和协调等问题，大大增加了制造成本和工时；如采用手糊制造，制件的纤维含量低，孔隙率高，性能低。据报道，Hdadcore 公司曾用真空辅助工艺成型一面积为 186 m^2、厚度为150 mm的以玻璃纤维为增强体、纤维质量分数达 75% ~ 85% 的船舶结构件。同大多数复合材料成型工艺比较，真空辅助成型工艺具有很好的可重复性。一旦达到平衡的树脂含量（55% ~ 60%的纤维体积含量），这个工艺的操作过程就可以停止了。航空航天用复合材料制件的结构质量是通过在树脂吸注前排除所有的空气来保证的，使纤维预成型体能够成为一种有效的吸胶层。当树脂被吸注时，它按照预先设计好的流道流动，并且完全浸润纤维预成型体，排除所有的气孔；同时也在树脂固化的循环过程中限制了挥发分的散出。可见真空辅助成型工艺制造的复合材料制件具有成本低、孔隙含量小、产品的性能好的优点，并且工艺具有很大的灵活性。表 7.2-26 为复合材料几种主要的成型工艺方法特点的对比。

表 7.2-26　复合材料成型工艺方法特点对比

项目＼工艺	热压罐成型工艺	湿法铺叠工艺	真空辅助成型工艺
设备投资	大（×百万元）	小	小（×万元）
设备使用费	高	低	低
生产周期	长	长	短
能源消耗	高	低	低
产品性能	好	一般	较好
纤维含量	高	不高	较高
孔隙含量	低	高	低
模具费用	高	低	低
人工费用	较高	高	低
环境污染	有一定污染	污染大	无污染
大型构件制造	受热压罐尺寸限制	适合	适合

(2) VARI 关键技术

在用真空辅助成型复合材料结构时，树脂流动的控制以及白斑的防止、树脂/纤维比例的一致依然是获得高质量结构的关键，也是有待深入研究的问题。

在液体成型中，必要条件是树脂对纤维充分浸润，渗透率是重要描述手段，与纤维织物对纤维浸润角、树脂流动、气泡逸出、体积压紧等因素密切相关，而上述因素都是随时间变化的，树脂黏度确切地说不是一个恒定值，叠层的几何形状通常也不规则。因而对于厚度超过 20 mm，面积超过 0.5 m^2，又要求纤维体积含量超过 50%时，暴露的问题会很多，例如：

① 白斑，斑斑点点；
② 颜色不匀；
③ 夹杂气泡；
④ 厚薄不等；
⑤ 出现分层；
⑥ Z 向不均；
⑦ 强度、刚度达不到要求。

要获得较高的流动速率，有两点是明确的：
① 树脂的低黏度。
② 层面上的高压差。

此外，对流动的可视观察也十分重要。

实现有效 VARI 成型，关键技术为：
① 具有低黏度、能常温固化、良好力学性能的树脂；
② 树脂黏度应在 0.1～0.3 Pa·s 范围内；
③ 2 h 高温环境下树脂黏度不得超出 0.3 Pa·s；
④ 树脂对纤维浸润角＜8°；
⑤ 足够抽真空力使叠压压实致密；
⑥ 正反面观察树脂流动前沿，必要时做出调整；
⑦ 选择合适的渗透层；
⑧ 良好的封装有利于气泡逸出与压碎；
⑨ 流道设计至关重要。

(3) VARI 成型工艺设计

VARI 成型工艺和传统的工艺相比，不需要热压罐，仅在真空压力下成型；也无需加热，可在室温下固化，经后处理后可在较高的温度下使用；也比手糊方法制造的制件孔隙率低、性能好、纤维含量高。

1) VARI 工艺流道设计　流道设计，包括树脂流道和真空通路。目前流道设计主要有以下几种形式。

① 在模具表面上加工导流槽　这种形式的装置是树脂从制件下表面往上表面进行渗透。在模具表面上加工出合适的沟槽以作为流胶通道。沟槽的尺寸和数量要根据制件的形状、尺寸以及树脂的黏度，通过实验来确定。对于复杂型面的模具，沟槽加工也有一定的困难，并且增加了模具的成本。其沟槽流道设计的基本形式见图 7.2-53。

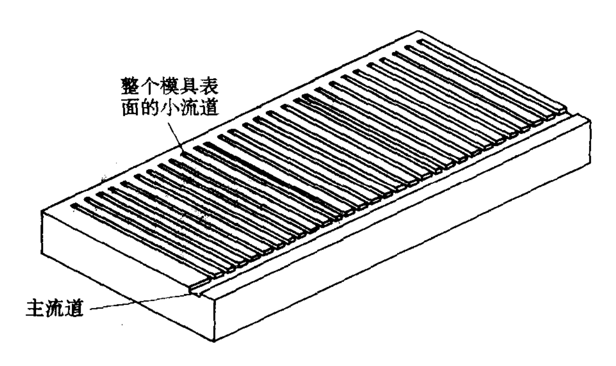


图 7.2-53　表面加工有流胶槽的模具

② 在模具表面加工出真空通路，使用高渗透性介质作为树脂的流动通道　高渗透性介质一般都是采用编制的立体网状的结构，有利于树脂的流动和渗透。这种方式是树脂从预成型体的上表面向下表面渗透。预成型体的上下表面各有一层介质作为树脂的通道。其形式见图 7.2-54。

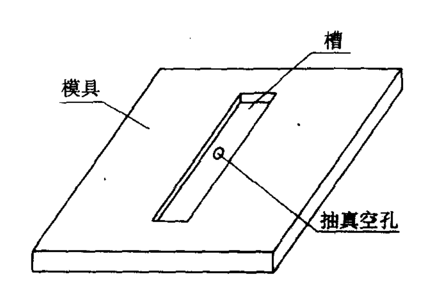


图 7.2-54　加工有真空通路的模具

③ 在泡沫芯材上开孔或制槽来作为树脂流动的通路　泡沫芯材放在模具表面上，树脂从预成型体的下表面向上表面渗透。开孔或制槽（槽的形式很多，可以是单向的，也可以是十字交错的）的泡沫芯材最终是产品的一部分。其树脂流道和真空通路如图 7.2-55、图 7.2-56 所示。

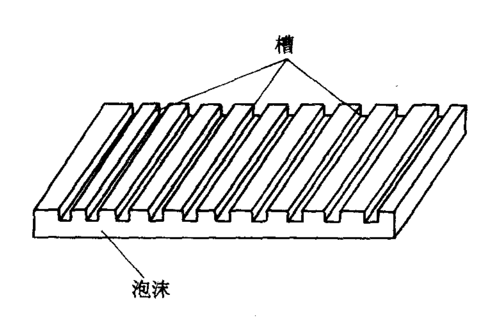


图 7.2-55　表面制流胶槽的泡沫板

④ 模具上加工出主导流槽后和高渗透性的介质配合使用　这种形式不需要在模具上加工出很多的沟槽，只需加工出一个或几个主要的沟槽作为进胶的通道就可以了。也可以用管子来替代沟槽，不需要在模具表面加工。树脂从下往上渗透，整个制件表面的树脂流动就通过高渗透性的介质来完成。模具形式如图 7.2-57 所示。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

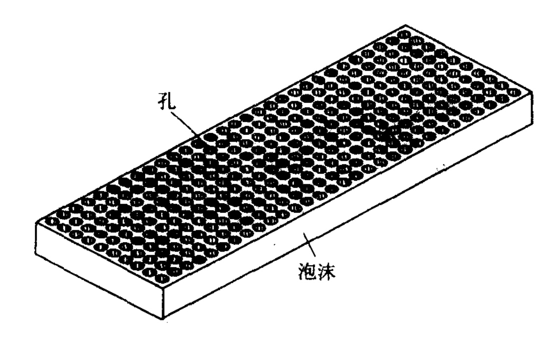


图 7.2-56　制流胶孔的泡沫板

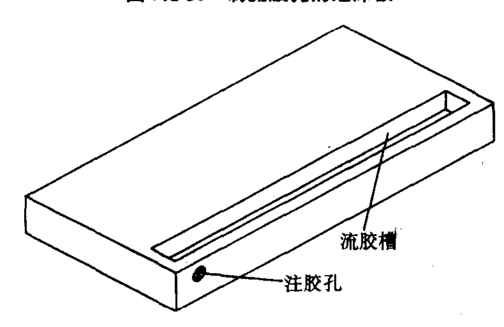


图 7.2-57　加工有主流胶槽和注胶孔的模具

⑤ 使用打孔或制槽的金属板替代高渗透性介质作为树脂和真空通道　采用这种形式，树脂是从下往上渗透，打孔或制槽的金属板放置在预成型体的上下表面。其树脂流动的主通道是在模具上制出合适的孔或槽。形式如图 7.2-58、图 7.2-59 所示。

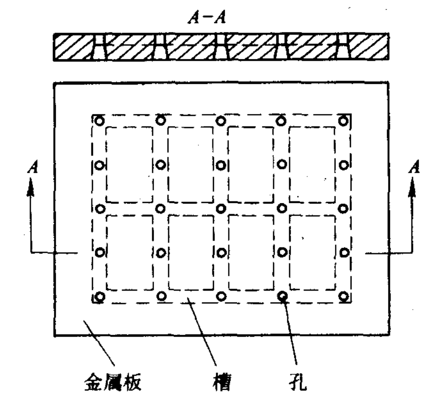


图 7.2-58　置于模具面上的有孔和槽的金属板

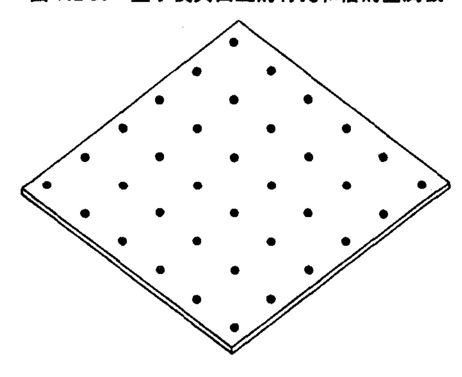


图 7.2-59　置于制件表面的有孔金属板

2) VARI 芯材　除了蜂窝等开孔型芯材外，一般的芯材都可以使用。芯材不仅要求质轻，而且还要有一定的强度，至少可以耐一个真空压力。现在多数芯材都选用泡沫和轻质蜂窝。

3) VARI 封装　VARI 典型封装如图 7.2-60 所示。

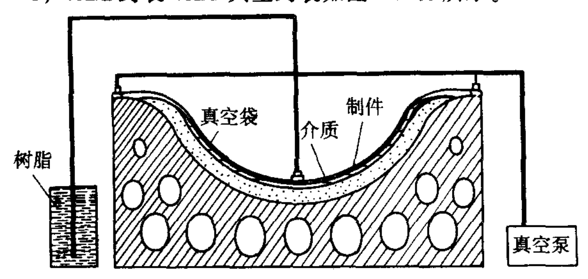


图 7.2-60　VARI 典型工艺封装示意图

4) VARI 工艺流程框图（图 7.2-61）

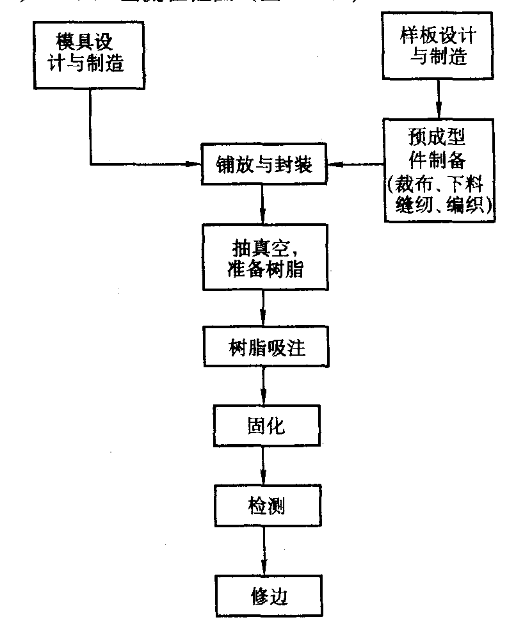


图 7.2-61　VARI 工艺流程框图

5) VARI 工艺成型过程　VARI 成型过程，以单层厚度为 0.66 mm 的 S-2 斜纹无捻玻璃织物为增强体制造的 30 mm 厚、1 300 mm × 600 mm 的平板为例，其整个过程如下。

① 模具制造　为了能更好地观察到树脂在预成型体的上下表面的流动情况，以便于更好地进行研究，特别设计了模板为透明平台、模板上下各装有一与模板夹角可调的平面镜的成型模具。

② 样板制造　根据结构件的尺寸与形状，设计和制造样板。

③ 裁布　将 S-2 玻璃织物按样板剪裁成所需大小和形状。

④ 封装　在进行封装之前，需要在模板上贴一层脱模布，以便于成型后制件和模具顺利分开。根据制件的大小、尺寸和形状来确定进胶通路和真空通路的布置。

⑤ 抽真空　封装完成以后，进行抽真空。同时根据制件的大小来准备合适的树脂量和树脂固化时间。

⑥ 吸胶　确定封装系统无漏气，真空度达到 -0.95 MPa 以上，以便顺利吸注树脂。待树脂固化后，停止抽真空。

⑦ 检测　对成型后的制件无损检测。

⑧ 验收　切边、整修。

6) VARI 成本分析（与热压罐成型工序相比）

热压罐成型的主要工序为：

① 制备预浸料；

② 预浸料冷藏储存；

③ 预浸料剪裁样板；

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

④ 剪裁预浸料；
⑤ 模具制造；
⑥ 真空袋、吸胶、透气、隔离封闭与辅助材料消耗；
⑦ 抽真空；
⑧ 加温加压，热压罐能耗巨大；
⑨ 固化监控与过程控制；
⑩ 检测；
⑪ 修改。

根据 1 300 mm × 600 mm × 30 mm 单件对比其劳动工时与材料消耗、能源费用、设备折旧，VARI 仅为热压罐的 25%。

9 自动化与新兴低成本成形工艺

（1）纤维铺放技术

复合材料工业一直面临的挑战就是成本和自动化。纤维缠绕和带铺放是复合材料制造中广泛应用的自动化制造技术，其制造过程是在芯轴模具上或铺放模具上缠绕、铺放单向复合材料。纤维缠绕适于制造简单的回转体，如筒、罐、管、球、锥等，也可用来制备飞机机身、机翼及汽车车身等非回转体部件。和其他复合材料成型技术相比，纤维缠绕成型的主要优点是能够按照制品的受力情况，将纤维按一定规律排布，从而能充分发挥纤维的强度，获得高的比强度；在工艺上易实现机械化及自动化生产，生产周期短，生产效率高，制品质量高而稳定；缠绕制品所用纤维增强材料无需纺织，可减少纺织工序、降低成本。最大的缺点就是不适于制造带凹曲表面的制件，使其适用范围受到限制。带铺放则适于制造大的、平的及等高曲面的制件。

纤维铺放技术最早于 20 世纪 80 年代初在美国开始探索性研究，通过对不同纤维缠绕和纤维铺放的设备结构的研究，于 80 年代中期后，研发出了纤维铺放设备，如图 7.2-62 所示。这套设备有七个坐标，并且由计算机程序控制。它有一个倾斜的鞍座携带有横向进给轴。这套设备最大的优点是纱架安装在横向进给的滑座上。这种结构简化了纱束张力装置的要求和纱架的设计。

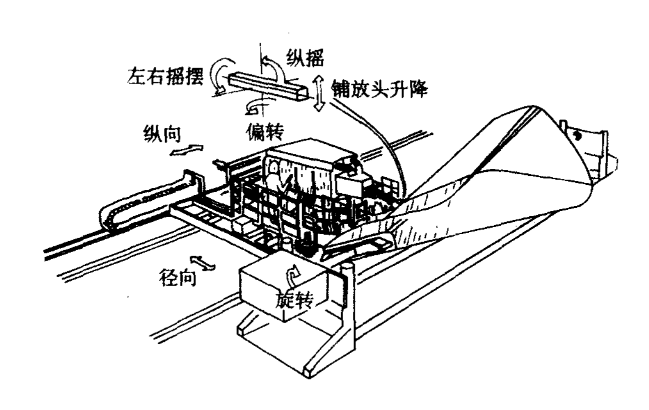


图 7.2-62 自动铺丝束机铺放设备示意图

图 7.2-63 给出纤维铺放头的示意图和必需的工艺功能。由 Cincnati Milacron 开发的纤维铺放的主要特点是：

① 通过 3 坐标的腕关节传输纤维带；
② 不同的纱束进给速度；
③ 纱束的切断-夹紧和再启动；
④ 压实。

1）纤维传输　在纤维铺放的过程中，纤维带从纱架上被绷直，经过三个坐标的腕关节到纤维铺放头上。纤维带必须经过上述路径传递，以使铺放头的操作区域不会受到很大的限制。铺放头的操作，必须保持铺放头的中心线与心轴或模具表面在沿着纤维路径的任何给定点相一致。与铺放头移动的行为密切相关的纱架，限定了纤维传输路径上方向的任意改变。传输一个绷直纱带通过这个方向的最好的方法是，采用安装在纱架和铺放头上的可改变方向的滚轮装置拉直这个纱带。这些变向滚轮必须安装在相同枢轴上，这样它可以自动地调整位置而与铺放头移动相协调。

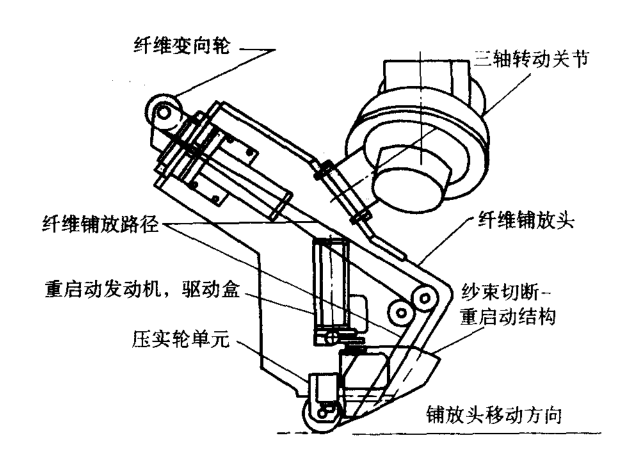


图 7.2-63 纤维铺放头示意图

2）不同的纱束进给速度　纤维铺放的第二个重要特点是每个纱束都有独立的传输引导系统，因此各个纱束铺放的出纱速度可以不同。每束纱束都有自己的一套由纱架到压实的传输引导轮。当铺放头将纤维从纱架上拉出并将其压在制件表面上时，在铺放的带宽范围内的每个纱束对应着一个惟一的线长度。当铺放头层压一个曲面时，纱带外缘的纱束将会比里面的纱束拉出的长。同样，当铺放头在一个等值面上铺层时，一些纱束铺放长度必须比另一些纱束长。在纤维铺放中，各束纤维铺放的出纱速度有所差别是必需的。

3）纱束的切断-夹紧和再启动　纤维铺放的第三个特点，也是最具挑战性的，是自动切断和再启动铺放纤维。这对于不停止铺放头的层压运动而单独地切断-夹紧和再启动铺放纱束是必需的。作为脱机软件的一部分，指示切断和重新铺放纱束的指令必须根据铺放制件几何形状的要求进行编程。这个特点允许所有或任何结合在一起的纱束被剔除或添加来改变纱带的宽度，其带宽的变化量等于一束纱束的宽度的整数倍。有了这个功能后，就可以通过减少纱带宽度来避免多余的材料浪费。同时在制件边缘切断所有的纱束来节省返回面积上材料的浪费。

4）压实　纤维铺放工艺的最后一个特点就是使用一个机械压实装置将预浸纱束层压到模具或制件表面。压实是一个将纱束压到制件或模具表面来排除空气的行为，同时里面纱带宽度方向上的间隙也可被消除。在最初的铺放头发展中，压实装置是一个软的直径 76 mm（3.0 in）的滚轮。在大多数情况下，在压实轮的压紧区域必须加热以减小纱束中树脂的黏度。在工艺中这部分叫作黏性增强。热量引起树脂流动，使压实辊轮能够容易地去除纱束之间的孔隙。增加黏性也使铺放的纤维能与模具或前一铺层快速地粘住并且保持结合。

（2）低温固化成型技术

无论是自动化的带铺放、纤维铺放还是固化成型都需要昂贵的模具工装，一次投资费用很高，只适用大批量生产，对于小批量多品种生产费用高，不合算。另一方面用预浸料制成复合材料必须通过模具来完成，预浸料固化温度高，成型模具必须在同样温度下保持其完整性，一般在高温工作的模具材料是昂贵的，如果用这种模具制造的复合材料数量比较大，那么模量分摊的成本就低，但是对新设计的部件和原型机件数通常是很少的，模具的成本相对高。复合材料结构

件制造成本研究表明，对于构件数目 250 件的生产过程模具成本大约占构件成本的 20%，原型件一般仅制造 2～3 件，模具成本大约占构件成本的 70%，因此，在美国空军材料研究所指导下开展了低温成型技术（LTM），即在 60～80℃进行固化成型的技术。

低温固化成型技术关键是开发可以在室温到 80℃之间聚合固化的树脂体系，及其低温固化预浸料。所有低温固化预浸料，都要求在烘箱中，用石膏、木材等廉价模具成型。

低温固化成型技术的优点在于可采用廉价模具工装和辅助材料，一般在烘箱内加温固化，不需要昂贵的热压罐设备，因此制造本可以大大降低。

室温到 80℃之间可固化的树脂制成预浸料称为低温固化预浸料。所有低温固化预浸料，都要求在烘箱中独立进行后固化，即温度从室温直接升到要求温度，对环氧树脂通常为 177℃，并保温，使固化反应完全，提高固化物的玻璃化温度 T_g，使其超过后固化温度，同时力学性能也得到提高。

英国 ACG、美国 Hexael 公司都有这类预浸料。ACG 公司低温固化不同系列预浸料见表 7.2-27，不同系列预浸料性能见表 7.2-28。

表 7.2-27　ACG 低温固化预浸料的典型性能

预浸料	LTM10 系列	LTM20 系列	LTM30 系列	LTM40 系列	LTM100 系列
树脂类型	环氧	环氧	环氧	环氧	氰酸酯
典型固化温度/℃	20～80	30～60	30～70	50～80	75
T_g/℃	210	130	170	200	375
力学性能	好	优	好	优	好
120℃湿态力学性能	优	差	优	优	极优
热稳定性，长期温度/℃	210	120	170	200	250
适于室温工作和机械制造等	需要后固化	不需要后固化	需要后固化	需要后固化	需要后固化
室温外置时间/天	2～30	2～30	2～10	3～10	3
－18℃储存期/月	12	6	6	6	6
韧性	低	非常好	低	好	低
典型应用	高温工作的模具和部件	中温工作的模具和部件	低成本模具	高温工作结构	超高温模具和部件

表 7.2-28　ACG 低温固化预浸料分类

代号		类型
LTM10 系列预浸料	LTM10、LTM12 LTM13、LTM16 LTM17、LTM18	低温固化环氧预浸料，用于高温工作的模具和部件
LTM20 系列预浸料	LTM22、LTM23 LTM25、LTM26 LTM26EL、LTM28	经增韧的低温固化环氧预浸料，用于中等温度工作的部件和模具
LTM30 系列预浸料	LTM33、LTM37	低成本中等温度工作的模具预浸料
LTM40 系列预浸料	LTM45、LTM45EL、LTM48	经增韧的低温固化环氧预浸料，用于中等温度到高温工作的结构件
LTM100 系列预浸料	LTM110	低温固化预浸料，用于极高工作温度的部件和模具
LTM200 系列预浸料	LTM212、LTM216、LTM218	低温固化预浸料，用于高温模具

低温固化预浸料固有的特性是较高的反应活性，这也是节省成本的关键，高的反应活性随之在室温下有相对较短的工作期，选用这种材料制造大的或复杂构件时，有限的室温储存时间给使用带来困难。因此，新的低温固化用结构预浸料需要提高起始固化温度到 80～100℃，而不以 60℃为目标，目的是增加其工作寿命，同时湿态性能得到改善，且具有 177℃固化预浸料的整体性能，特别是韧性和 T_g。

(3) 电子束固化技术

当前所应用的先进树脂基复合材料基本上都是采用加热固化成型的，如热压罐、热压机等。由于热固化成型的工艺周期长，从数小时到数十小时，造成复合材料制造成本较高，阻碍了复合材料在国防工业及民用领域中的广泛应用。同时，热固化复合材料采用的固化剂和有机溶剂往往是有毒的，造成对环境和操作人员的危害。鉴于热固化方法的各种不足，顺应复合材料低成本化和无公害化的发展趋势，国内外研究工作者不断研究改进热固化成型复合材料的途径或探索新的固化成型方法。树脂基复合材料的电子束固化就是在这种背景下发展的一种新的复合材料固化成型工艺。

20 世纪 70 年代末法国就开始了用电子束固化复合材料以降低制造成本的研究，并于 1990 年开始用该技术制造全尺寸火箭发动机的衬套。美国在 90 年代中期启动了两个主要的研究计划，一个是由 DARPA 和美国空军资助的旨在验证电子束固化技术的可行性和制造航天构件的低成本潜力的研究计划；另一个是几家公司与能源部的橡树岭国立实验室共同参加的为发展和完善电子束固化工艺而实施的合作研究与发展协议（CRADA）。这两大项目的开展以及意大利、加拿大等国家在这一领域的介人，使得电子束固化技术的研究取得了长足进步。电子束固化设备、工艺有了很大发展，树脂体系的研究也取得了丰硕成果，特别是环氧系列的树脂已得到几百种不同的配方，在航空、航天上有重要应用的双马

来酰亚胺系列树脂的电子束固化研究也取得了积极进展。

电子束固化成型是指利用高能电子束引发预浸料中的树脂基体发生交联反应，制造高交联密度的热固性树脂基复合材料的方法。

电子束固化是辐射固化的一种，辐射固化还包括利用光、射线等粒子的能量引发反应，使树脂单体聚合、交联，达到固化的工艺过程。其中光固化研究已有50年的历史，而电子束固化则要短得多。

电子束固化复合材料之所以在最近十几年里受到重视并得到快速发展，是因为它相对于热固化成型工艺具有自己的特点。

电子束固化可以在室温或低温下固化；固化剂和有机溶剂的用量大大减少；可以只对需要固化的区域进行辐射，实现局部固化；可以与缠绕、自动铺放、树脂转移模塑等工艺相结合，实现连续生产；电子束固化树脂体系的储存稳定性优良。正是由于电子束固化具有上述特点，使之具有了热固化无法相比的优点。

1）更低的成本　由于能够进行室温或低温固化，使这种工艺具有一系列优势：一是材料的固化收缩率低，有利于构件的尺寸控制，提高构件的合格率；二是减小了固化复合材料的残余应力，构件中的残余应力会导致其装配困难，因此，减小复合材料的残余应力和提高构件的尺寸精度能降低构件的工装成本，同时减小构件的残余应力也能提高复合材料的热疲劳性能；三是由于低的固化温度，可以采用低成本的模具材料，如泡沫、石膏和木材等，以代替价格昂贵、加工困难的钢、殷钢和复合材料等。另外，复合材料电子束固化所需能量仅为热固化的1/20～1/10。加拿大AECL公司的研究工作表明，采用电子束固化1 kg复合材料仅需0.1～0.72 kW的能量，而热固化需要1.76～2.86 kW。

2）高效率　固化速度快，成型周期短，例如一个1.6 pJ、50 kW的电子加速器每小时能生产1 800 kg复合材料，这是常规热压罐固化速度的若干倍。法国Unipolis公司采用电子束固化成型技术8 h固化一个复合材料构件，利用热压罐固化至少需要100 h。电子束固化工艺便于实现连续化操作，它可以与树脂传递模塑、编织、缠绕、纤维铺放和拉挤等成型工艺结合起来，进一步降低复合材料的制造成本，提高效率。

3）低污染　电子束固化树脂体系一般不用或者少用易挥发的有毒有机溶剂以及有毒和致癌的固化剂，对环境和人体的危害也随之降低。

4）可选择局部固化　热固化工艺提供的是一个球形工艺温度场，而电子束工艺所实施的是一个“瞄准线”固化区。因此，电子束工艺可以在构件上选择需要固化的区域进行电子束辐射固化，而不必对整个构件进行固化处理，这有利于减少制造成本。因此，该工艺特别适合于复合材料修补。同时，便携式电子加速器的研制成功使电子束固化技术应用于复合材料构件的外场修补成为可能。由于电子束固化材料的收缩率低，残余应力小，因此它也适合于对不同材料进行共固化或者共粘接。

5）适于制造大型构件　由于电子束固化工艺不需要热压罐，因此只要电子加速器的屏蔽室允许，可以固化很大的复合材料构件。目前，最大的电子束固化设备在法国的Aerospatial，它可以制造5 m×10 m的复合材料构件。而要建造一个能固化如此大的复合材料构件的热压罐是非常困难的。

6）工艺性好　常规的热固化树脂体系的室温储存期最多只有几个月，而电子束固化树脂体系在室温黑暗环境下可以无限期储存。

电子束固化也有其不利的方面，如电子束及其产生的X射线需要防护设施加以隔离，以免对人造成伤害；固化过程中加压困难。

（4）光固化技术

近年来，复合材料基体树脂的固化方式有了较快发展。传统的热压罐法等加热固化方式，由于能源利用率低、加工周期长、环境污染大等受到了挑战。光固化、电子束固化等辐射固化方式由于固化温度低、固化速度快、热收缩内应力小、环境污染小等优点获得了快速发展。在辐射固化方式中，就光固化和电子束固化两种方法比较而言，电子束固化虽有能量利用率更高、穿透力更强、有时甚至不需引发剂等优点，但设备昂贵、投资大、运行成本过高，大大限制了其应用，因此，光固化技术仍然占整个辐射固化市场95%左右的绝对份额。

目前，用于先进树脂基复合材料的基体树脂主要是环氧树脂、双马来酰亚胺和聚酰亚胺树脂，其固化方式采用辐射固化技术的不少。

光固化是指由液态的单体或预聚物受紫外或可见光的照射经聚合反应转化为固化聚合物的过程。光聚合反应是指化合物吸收光而引起分子质量增加的化学过程。

光聚合反应除光缩合聚合（也称局部化学聚合）外，就其反应本质而言，多数是链反应机理，即是由活性种（自由基或离子）引发的链增长聚合过程。这与人们熟知的化学引发自由基聚合和离子型聚合所不同的只是引发聚合的活性种的产生方式。光聚合引发的活性种是由光化学反应产生的。因此光聚合只有在链引发阶段需要吸收光能。

与化学引发的聚合相比，光聚合的特点是聚合反应所需的活化能低，因此它可以在很大的温度范围内发生，特别是易于进行低温聚合。尤其在实验室中，通过光聚合可以获得不含引发剂残基的纯的高分子，为各种进一步研究提供了十分便利的手段。另外，由于光聚合链反应是吸收一个光子导致大量单体分子聚合为大分子的过程，从这个意义上讲，光聚合是一种量子效率非常高的光反应，具有很大的实用价值。

光聚合反应的发生，首先要求聚合体系中的一个组分必须能吸收某一波长范围的光能，其次要求吸收光能的分子能进一步分解或与其他分子相互作用而生成初级活性种。同时还要求在整个聚合过程中所生成的大分子的化学键应是能经受光辐射的。因此，选择适当能量的光辐射使之能产生引发聚合的活性种是十分重要的。

由于有机分子的直接离子化需要能量为7～12 eV，在近紫外光到可见光范围内的光子能量不足以使单个有机分子离子化，所以长期以来人们一直认为光聚合只能通过自由基活性种引发。然而，芳香族翁盐等阳离子光引发剂的出现，以及对由电荷转移相互作用的光化学反应而形成的离子活性种引发聚合研究的深入，促进了离子型光聚合研究的发展。离子型光聚合使得可利用的单体种类大大增加了。如今，光聚合的领域已远远超出了链反应的范围。由于大多数单体、低聚物和预聚物通常在光照射下不能产生具有足够量子效率的引发剂原核，所以，在使用时必须引入被称为光引发剂或光敏剂的低分子量有机分子，提高介质光吸收效率，引发聚合反应进行。

随着研究及技术的发展，出现了许多新颖的可光固化的预聚体、单体、活性稀释剂以及光引发剂、光敏剂品种，如膨胀性单体、元素有机类含硫、含磷的化合物、用于可见光波长范围用的光引发剂/光敏剂、水性（两亲性）光引发剂/光敏剂等等。

表7.2-29列出了光（紫外光，可见至近红外光，多色光和激光等）固化技术的应用领域。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

表 7.2-29 光固化技术的应用领域

光固化应用领域	物体名称
涂料	纸张、木材、塑料、织物、皮革等 电线、电缆、管道、光导纤维、乙烯基地坪涂料、保护膜、特种用途的胶片、防护栅、高级桥梁防护漆、汽车修补漆、包装膜等
黏合剂	层叠黏合剂、压敏胶
图饰材料	烘干型油墨、印制板、装饰涂料
光刻胶	微电子行业：印制线路板或集成电路
三维模具加工技术	
齿科医用材料	
直接激光成像技术	微电子行业：大规模、超大规模集成电路、激光制板系统、全息成像技术等

10 典型结构成型工艺方案的选择与实施

现列举实例说明典型结构成型工艺方案的选择与实施，以供参考。

例 1 层合板壁盒带蜂窝夹层结构前机身特设舱结构

某强击机前机身复合材料特设舱结构是我国自行研制的第一个复合材料前机身结构。研究工作于 1986 ~ 1990 年进行，经试飞证明，该结构研制是成功的，特别是特设舱的电磁兼容性和抗静电满足飞机要求。

前机身复合材料特设舱结构布局如图 7.2-64 所示。结构布局为层合板上壁盒、下壁盒与蜂窝夹层结构纵墙构成可承扭的 I 形骨架结构，中间有四个层合板整框，以确保地面维护需将特设口盖全部打开时的结构具有足够的刚度和极好的开敞性。材料选用碳/环氧。口框由纵梁和隔框凸缘构成；

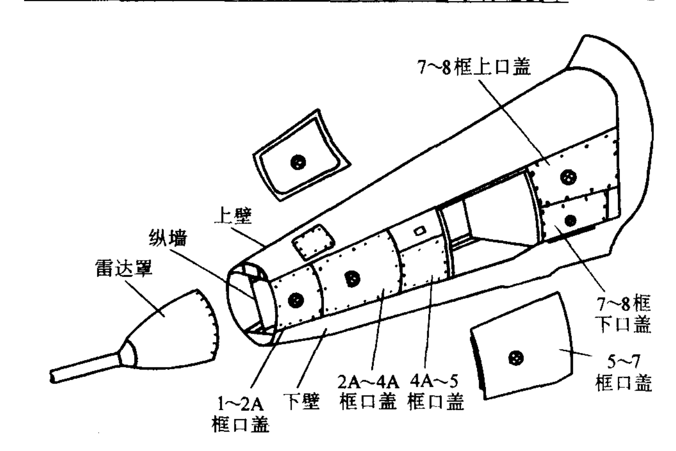
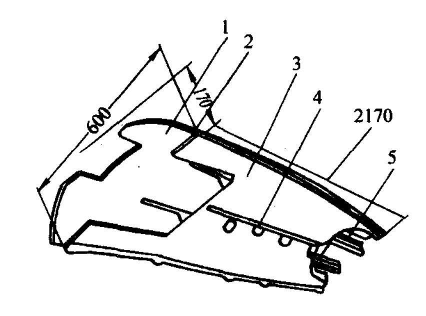


图 7.2-64 复合材料前机身特设舱结构（类型一）布局示意图

口盖一般为碳/芳纶混杂复合材料面板、芳纶纸蜂窝夹层板；口盖周边连接采用钛合金快卸承力锁。前机身复合材料特设舱结构解决的关键技术如下。

(1) 层合板壁盒共固化整体成型

上壁盒构件如图 7.2-65 所示，为三闭室结构。层合板壁盒结构采用共固化整体成型，可提高结构构件的结构完整性，减轻结构件重量和减少连接件数量。对共固化整体成型几种方案进行了分析对比：(a) 热膨胀橡胶芯模成型法对模具的强度和加工精度要求很高，成型压力及压力的均匀难以控制；(b) 热压罐成型，闭室内形采用多层 Airpad 高弹橡胶与碳纤维预浸料叠合硫化成型的芯模，定位困难，墙易移位、走形；(c) 最后采用包覆 Airpad 橡胶的金属芯模热压罐成型方法，获得满意的质量。上壁盒段构件成型模具用 1.5 mm厚钢板在蒙皮拉形机上成型气动要求外形，再将其与钢构架焊接成阴模；模芯采用铸铝材料制造，成型模具结构如图 7.2-66 所示。



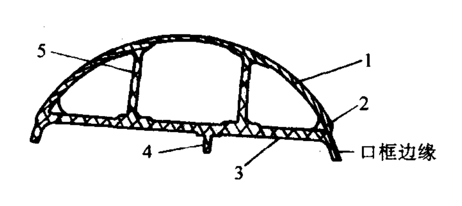


图 7.2-65 上壁盒构件结构示意图
1—蒙皮；2—上大梁；3—上地板；4—角材；5—墙

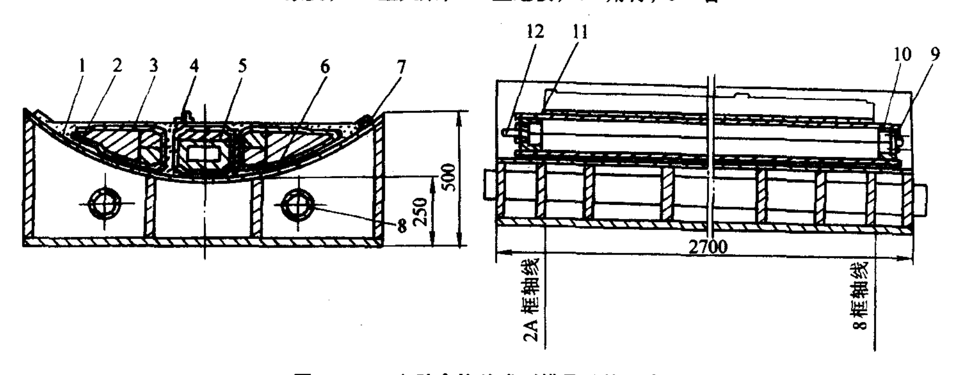


图 7.2-66 上壁盒构件成型模具结构示意图
1—构件；2—凹模；3—橡胶；4—角材；5—芯模；6—隔离层；7—垫条；8—钢管；9—螺钉；10—后端盖；11—前端盖；12—手柄

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

下壁盒构件结构示意图，如图 7.2-67 所示，为蒙皮、大梁、框隔板和铝合金地板组成的多框结构件。5 块框隔板分割下壁盒空间，形成 6 个盒形区域。这种多框结构，若采用蒙皮、大梁、框隔板分别固化后二次胶接组合成型的方法制造，由于固化变形难以控制，无法满足双曲度配合精度要求，不能紧密贴合，质量无法保证。因此，下壁盒构件必须采用共固化成型工艺。技术关键是结构件盒形区域内表面的成型，采用由套在可拆卸的金属芯模块上的橡胶充气囊充气施压；成型后，金属模分块取出。再有，下壁蒙皮左右边缘表面、左右下大梁外表面、5 个框隔板的上翻边外表面的成型由上盖板模具完成。下壁盒成型阴模制造同上壁盒。成型工装如图 7.2-68 所示。成型过程中，预浸料铺层需经预压实、压实、再固化成型。

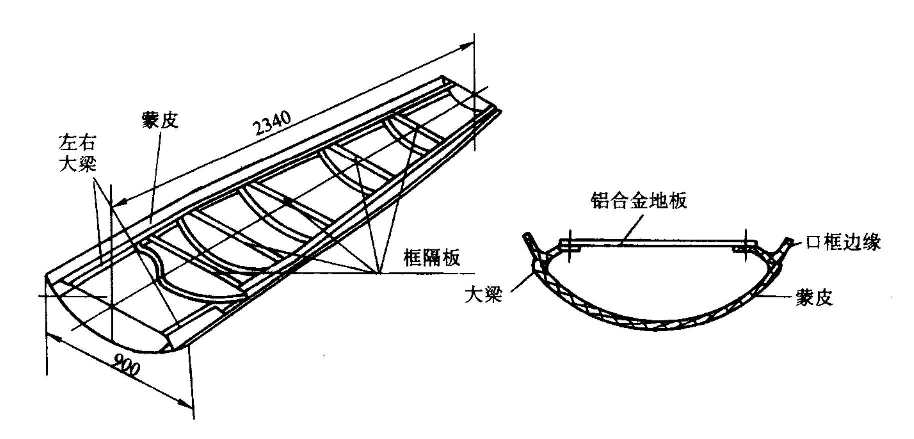


图 7.2-67　下壁盒构件结构示意图

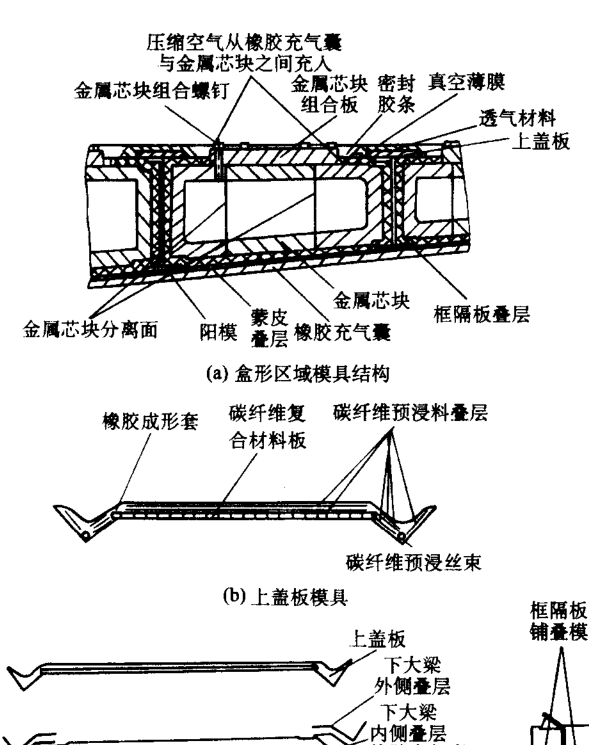


图 7.2-68　下壁盒构件成型模具结构示意图

（2）蜂窝夹层结构件共固化成型

复合材料前机身中，蜂窝夹层结构件应用部位如图 7.2-69 所示。按型面特征，蜂窝夹层结构件可分为两类：一类是有外形要求的双曲面前机身的各种口盖；一类是无外形要求的内部平板。蜂窝夹层结构特点：面板为变截面、非对称铺层，但内、外面板对夹层板中面对称；Nomex 芯边缘大都有面板包角。鉴于上述特点，选用共固化成型蜂窝夹层结构。因为二次胶接工艺要求模具精度高、成本高、周期长；面板自身非对称不适合采用二步共固化工艺。

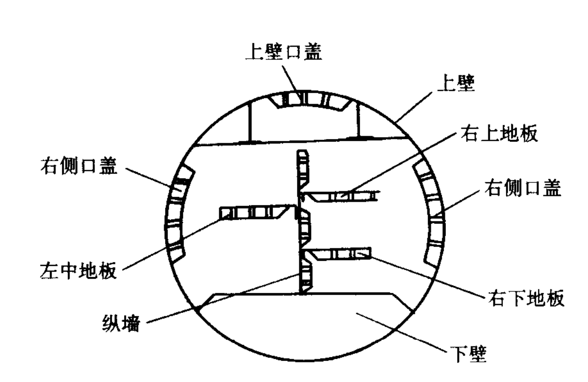


图 7.2-69　前机身蜂窝夹层结构件应用部位示意图

例 2　直升机旋翼桨毂中央件

直升机旋翼桨毂中央件是一个承受离心力高载荷和挥舞、摆振、变矩交变载荷的动部件。中央件采用纤维增强复合材料设计制造的关键是如何充分利用和发挥单向纤维和/或织物的优异性能。

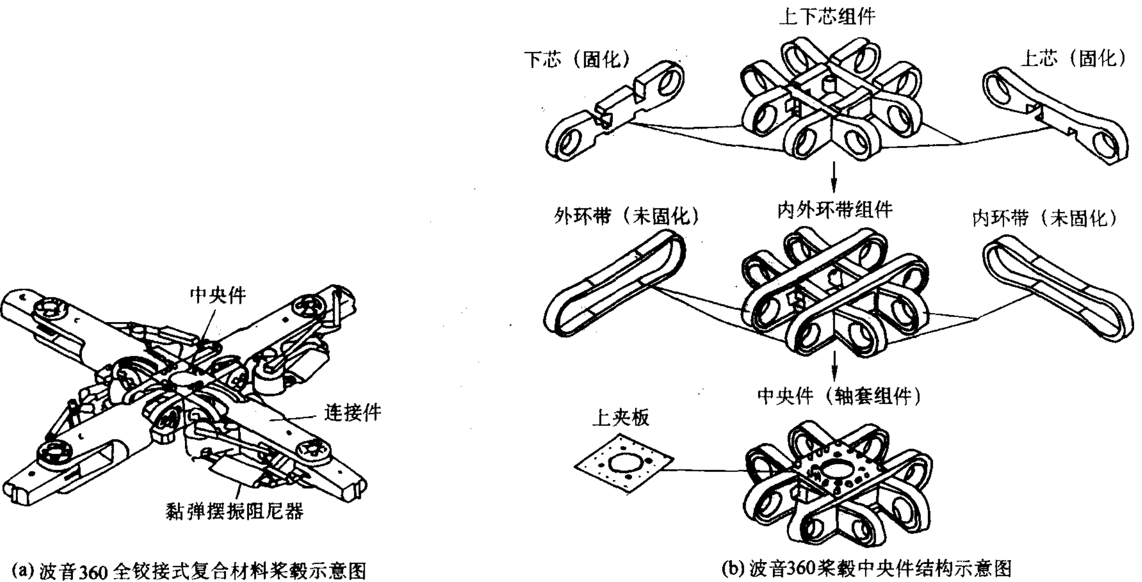
（1）纤维缠绕环带桨毂中央件结构

波音 360 全铰接式复合材料桨毂如图 7.2-70 所示。中央件结构由上、下芯组件和内、外环带构成。内外环带是由单向纤维缠绕而成。从桨毂载荷传力示意图可以看出这是一种最佳传力承载方案。

EH101 旋翼桨毂，为了提高可靠性、安全寿命和破损安全，采用了双传力路线的 5 个内环和一个外环构成形似一朵“雏菊”的结构方案。内外环均由纤维缠绕而成。如图 7.2-71 所示。

（2）层合模压桨毂中央星形柔性件

海豚桨毂中央星形柔性件示意图，见图 7.2-72。



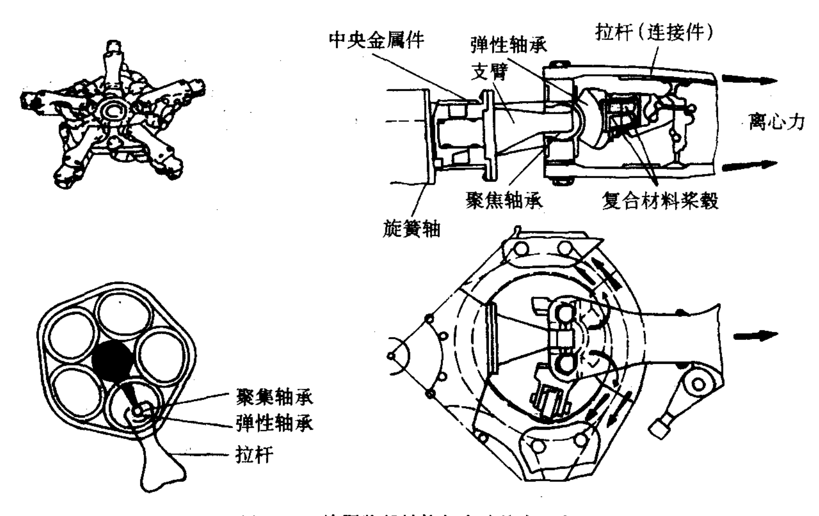
(a) 波音360全铰接式复合材料桨毂示意图

(b) 波音360桨毂中央件结构示意图

旋翼离心力方向
挥舞铰轴承
连续的复合材料带
内环
连续的复合材料带
水平销
摆振铰轴承
变矩轴承
垂直销
桨叶
变矩轴

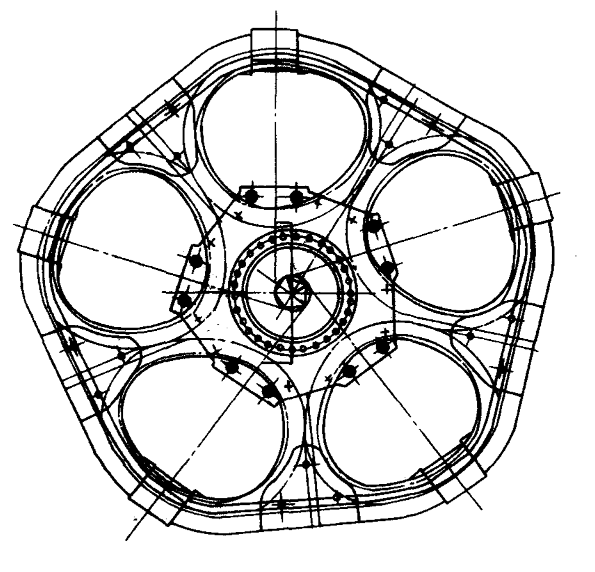
(c) 波音360桨毂载荷传力示意图

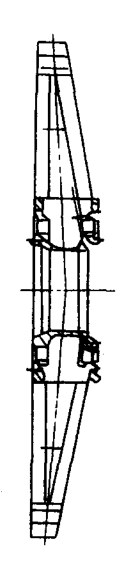
图 7.2-70　波音 360 复合材料桨毂结构与工艺示意图



(a) EH101旋翼桨毂结构与多路传力示意图

图 7.2-71　EH101 复合材料桨毂结构与工艺示意图





(b)

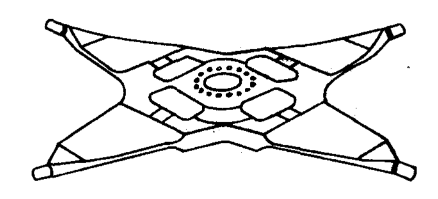
续图 7.2-71

星形柔性件为层合结构。设计选用了单向玻璃布/环氧和双向玻璃布/环氧复合材料。单向玻璃布主要用于承受径向离心力载荷，双向玻璃布用以调整星形件柔性支臂的刚度，共同满足承受桨叶载荷的要求和桨叶动力学特性的要求。

星形柔性件按破损安全设计，使其最先出现的损伤是层间分层（层间剪切分层）损伤，而不是玻璃纤维拉断（正应力拉伸断裂），并且允许层间分层裂纹缓慢扩展，在一定的时间内可确保星形件的可靠性，采用“视情维护”即可保证飞行安全。

星形柔性件为层合模压件，采用预浸料半干法模压工艺成型。主要工序有下料、铺层装模、模压固化、检测等，其工艺特点如下。

① 预浸料质量应符合有关质量标准。下料过程中必须严格保证下料的经向纤维方向。为确保铺层时控制好布的经向纤维方向，必须在下料过程中对布的经向纤维方向作出明确标记，如图 7.2-72。



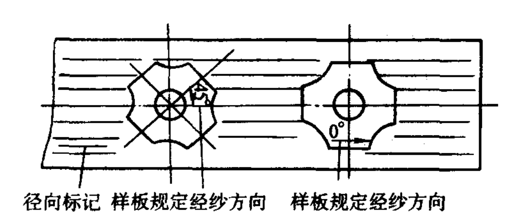


图 7.2-72　海豚桨毂中央星形柔性件及下料方向控制示意图

② 为确保星形柔性件的互换性，其尺寸精度要求很高。为此，要求所选用的模具材料具有满足高温固化成型，常温容易脱模的特点，并且高温下的膨胀小。星形柔性件模具选用因瓦合金（低膨胀合金），保证模压成型件获得高的尺寸精度和表面粗糙度，以及设计性能要求。

③ 严格按规定的铺层顺序、数量和经向纤维方向铺层。铺层装模时，为使每层预浸布与模胎型面表面贴合，不产生皱纹、波纹等缺陷，必须进行模具预热处理，严格控制温度在 35℃左右。

④ 模压聚合固化过程控制是确保星形柔性件模压成型质量的关键。为此，采用专用热压机，计算机控制模具油加热、合模加压、冷却操作全过程，确保模压过程中制件内部质量和聚合固化质量。

⑤ 采用 X 光检验制件内部模压质量。尺寸精度检验符合设计要求。

⑥ 严格控制支臂静弯曲刚度，以保证支臂刚度和互换性满足设计要求。

例 3　旋翼系统夹板

海豚桨毂与桨叶由夹板连接，上、下夹板结构相同，如图 7.2-73 所示。离心力载荷由夹板内两端衬套之间环形缠绕的玻璃纤维粗纱带传递给中央件。纤维粗纱带之间孔隙由泡沫塑料芯充填。泡沫芯用碳纤维布包覆以增加其压缩、弯曲强度和刚度。夹板外表层为 ± 45°碳纤维布包覆层，以使夹板成为一个整体，并增强了夹板的扭转强度和刚度。夹板结构设计选材为：120℃中温固化环氧树脂体系，高强玻璃纤维粗纱带和高强平纹编织碳布。

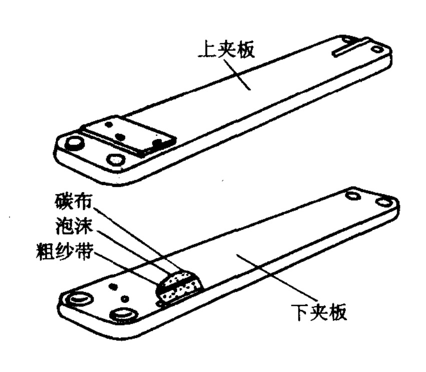


图 7.2-73　海豚桨毂夹板结构示意图

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

上、下夹板也是采用半干法模压工艺成型。主要工序有下料、环形缠绕、装模、模压固化、检验等。预浸玻璃粗纱带环形缠绕是质量保证的关键。为保证夹板能承受一定的离心力，预浸带缠绕时层与层之间不得有错位、弯曲和波纹等缺陷。预浸粗纱带要经过特殊检验，在环形缠绕和装模时要特别注意如下几个工艺环节。

① 预浸玻璃粗纱带出库后，应在室温下停放一段时间，材料温度与厂房环境温度逐渐达到平衡，并呈柔软状态后方可进行环形缠绕。

② 在环形缠绕过程中，应严格控制预浸带的缠绕张力。张力是通过专用设备张力控制器来控制的。

③ 在缠绕过程中还必须严格控制预浸带胶的温度(30～35℃)。因为温度变化直接影响预浸带胶的黏度，从而导致预浸带在缠绕过程中张力不一致和不平直，发生皱纹和错位等现象。同时，在缠绕过程中还要控制缠绕室的环境温度，否则也会产生撕带、拉丝等现象。

④ 装模过程中必须使环形缠绕带平直，并保持一定的张力，不能出现波纹和错位现象。

夹板装模工序要严格控制模具预热温度和装模顺序。夹板组件聚合固化时的温度，应以模具的实测温度为准。固化时，要严格按聚合固化曲线控制温度、压力和时间。夹板采用 X 光检验内部质量。夹板两端销钉孔必须进行镗孔，以保证互换性。

海豚直升机旋翼复合材料桨毂质量 82 kg，为同类金属桨毂重量的 25%左右。

例　闭合模具二次胶接共固化成型桨叶制造工艺范例

D 形梁旋翼桨叶闭合模具二次胶接固化成型制造工艺过程如图 7.2-74 所示。

闭合模具二次胶接共固化成型桨叶制造工艺优点：

① 桨叶的重要结构元件可以预固化成型，而且可以采用高温固化（180℃）的树脂体系制造，也可采用缠绕等机械化方法制造结构元件，灵活性大；

② 模具占用时间可以明显缩短；

③ 适用于具有复杂结构元件的 D 形梁桨叶、多管梁桨叶和金属大梁复合材料桨叶应用。

因此，目前美国和意大利研制的直升机桨叶普遍采用这种成型工艺。CH-46 和波音 360 主桨叶即用此工艺成型。

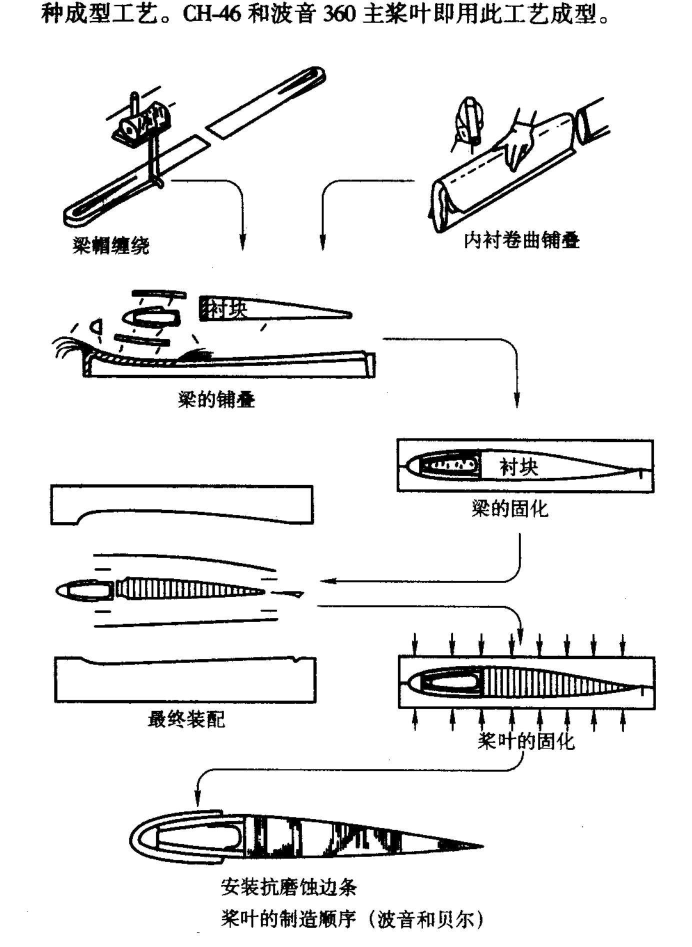


图 7.2-74　桨叶闭合模具二次胶接固化成形制造工艺顺序示意图

编写：杨乃宾（北京航空航天大学）

第 3 章　先进树脂基复合材料性能

先进树脂基复合材料性能主要介绍力学性能、物理性能以及工艺性等与结构设计、制造、应用密切相关的性能。

增强纤维是复合材料的承载主体，决定了单层板性能具有很强的方向性，复合材料部分性能由纤维性能、含量、铺层角所控制，而另一部分性能则主要由基体（包括界面）所控制。树脂基体是复合材料的重要组分之一。复合材料的横向性能、层间性能、耐热性、吸湿性、湿热性能、耐介质性，以及工艺性能等，主要取决于树脂基体的性能。树脂基体发展水平是先进复合材料研究与应用水平高低的重要指标。因此，先进树脂基复合材料性能按树脂基体划分的环氧树脂基复合材料、双马树脂基复合材料和聚酰亚胺树脂基复合材料列出，重点介绍综合评估性能较好的、有使用经验的、数据较为齐全的、推荐优先选用的先进树脂基复合材料的性能。所列数据取自相关手册，仅供参考。

复合材料性能参数符号见表 7.3-1。

表 7.3-1　复合材料性能参数符号

名　称	符号	单位	名　称	符号	单位
单向板纵向拉伸强度	X_t	MPa	层合板纵向压缩模量	E_{xc}	GPa
单向板纵向拉伸模量	E_{1t}	GPa	层合板横向压缩强度	σ_{yc}	MPa
单向板纵向压缩强度	X_C	MPa	层合板横向压缩模量	E_{yc}	GPa
单向板纵向压缩模量	E_{1C}	GPa	层合板纵向弯曲强度	σ_x^f	MPa
单向板主泊松比	υ_{12}		单向板 I 型层间断裂韧性	$G_{\mathrm{I}C}$	J/m^2
单向板横向拉伸强度	Y_t	MPa	单向板 II 型层间断裂韧性	$G_{\mathrm{II}C}$	J/m^2
单向板横向拉伸模量	E_{2t}	GPa	层合板开孔拉伸强度	σ_t^{OP}	MPa
单向板横向压缩强度	Y_C	MPa	层合板开孔压缩强度	σ_C^{OP}	MPa
单向板横向压缩模量	E_{2C}	GPa	层合板冲击后压缩强度	CAI	MPa
单向板纵横剪切强度	S	MPa	密度	ρ	g/cm^3
单向板纵横剪切模量	G_{12}	GPa	孔隙率	V_v	%
单向板弯曲强度	σ_b^f	MPa	纤维体积含量	V_f	%
单向板弯曲模量	E^f	GPa	纵向热膨胀系数	α_1	K^{-1}
单向板短梁层间剪切强度	τ_b^i	MPa	横向热膨胀系数	α_2	K^{-1}
层合板纵向拉伸强度	σ_{xt}	MPa	纵向湿膨胀系数	β_1	
层合板纵向拉伸模量	E_{xt}	GPa	横向湿膨胀系数	β_2	
层合板横向拉伸强度	σ_{yt}	MPa	热导率	λ	W/(m·K)
层合板横向拉伸模量	E_{yt}	GPa	比热容	c	J/(kg·K)
层合板纵向泊松比	υ_{xy}		热扩散系数	D_t	m^2/s
层合板剪切强度	S_x	MPa	单层厚度	t	mm
层合板剪切模量	G_{xy}	GPa	玻璃化转变温度	T_g	℃
层合板纵向压缩强度	σ_{xc}	MPa			

1　环氧树脂基复合材料性能

环氧树脂体系具有工艺性能好、力学性能优良、固化收缩率低、改性余地大、价格低等一系列优点，成为应用最广泛的一类复合材料树脂基体。在航空领域，通常按环氧固化温度的不同将环氧树脂基复合材料分为低温固化（固化温度~80℃）、中温固化（固化温度~120℃）、高温固化（固化温度 150~180℃、使用温度一般为湿态 130℃以下、干态 150℃以下）三类。环氧树脂基复合材料的改性主要针对环氧树脂基体展开，提高韧性并保持体系优良的综合性能一直是高性能环氧树脂发展的重要目标。

1.1　高温固化环氧复合材料性能

国内首次装机试飞的先进复合材料构件使用的是 HT3 碳纤维增强 648 环氧树脂，至今已在役飞行十几年，积累了较全面的设计和使用数据。648 属第一代高温固化环氧树脂体系，预浸料储存期长、铺覆性好、固化工艺简单，但耐湿热性差、脆性大。国内开发的第二代高温固化环氧树脂体系

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

是以 TGDDM/DDS 为主要成分的 5222 树脂体系，相当于美国的 3501-6、5208 和俄罗斯的 BC-2526，其耐热性比 648 体系高，设计数据齐全，工艺性也较好，但耐湿热性和韧性不足。自 20 世纪 80 年代末至 90 年代，国内开始开发新一代环氧树脂体系，其目标是进一步改进耐湿热性能和韧性，主要代表牌号有 5224、5228、5288 等，5224 在保持环氧树脂原有的良好工艺性的基础上，提高了耐湿热性和韧性，5228 和 5288 则具有突出的韧性，但由于加入了较多热塑性树脂成分，使预浸料的铺覆性变差。

(1) 国内高温固化环氧复合材料体系简介

国内高温固化环氧复合材料体系简介见表 7.3-2。

表 7.3-2　国内高温固化环氧复合材料体系简介

材料牌号	基本组成	研制与生产单位	应用概况	特　点
HT3/5222	多官能环氧树脂，胺类固化剂；HT3 高强型碳纤维	北京航空材料研究院	已用于飞机机体结构零件	可用热压罐法、模压法、热膨胀模塑法成型。制品耐高温，可在湿态 80℃、干态 120℃以下使用
HT3/HD03	HD03 环氧树脂体系；HT3 高强型碳纤维	西安飞机工业公司	曾用于飞机、垂直安定面、方向舵、腹鳍及航天产品等	可用热压罐法、模压法、热膨胀模塑法成型，工艺性好，制品耐湿热性能良好，可在 120℃以下使用
HT3/NY9200G	NY9200G 环氧树脂体系；HT3 高强型碳纤维	南昌飞机工业公司	已用于教练机、农用机、强击机的垂直的安定面、方向舵等结构	可用热压罐法、模压法成型复合材料构件，力学性能高，耐介质性能优异。固化温度 175℃，可在 120℃以下工作
HT3 和 G803、G827/5224	5224 环氧树脂体系；HT3 高强型碳纤维、碳布 803、827	北京航空材料研究院	已用于直升机机体结构	可用热压罐法、模压法成型。力学性能、耐湿热性和抗疲劳性能好，可在 120℃下长期工作
HT3 和 HT8/5228	5228 环氧树脂体系；HT3 和 HT8 高强型碳纤维	北京航空材料研究院	XX 型天线 翼身融合体机翼蒙皮候选材料	可用热压罐法、模压法成型复合材料构件，适用于制造飞机主承力结构件，具有优良的韧性和综合性能，可于 -55～130℃长期工作
HT7 和 HT8/5288	5288 环氧树脂体系；HT7 和 HT8 高强型碳纤维	北京航空材料研究院	翼身融合体机翼蒙皮候选材料	可用热压罐法、模压法成型复合材料构件，适用于制造飞机主承力结构件，具有优良的韧性和综合性能，可于 -55～130℃长期工作

(2) 国内高温固化环氧复合材料物理性能

国内高温固化环氧复合材料物理性能见表 7.3-3；热物理性能见表 7.3-4。

表 7.3-3　国内高温固化环氧复合材料物理性能

性　能	HT3/5222	HT3/5224	HT3/5228	HT8/5228	HT7/5288	HT8/5288	HT3/HD03	HT3/NY9200G
ρ/g·cm^{-3}	1.55～1.60	1.57	1.57	1.59	1.58	1.59	1.50～1.61	1.5～1.61
V_v/%	<2	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<2	<1.5
V_f/%	62～68	60～65	63±3	63±3	60±3	60±3	62～68	65±5
T_g/℃	258	230	220	220	220	220	182	150
使用温度/℃	120	130	130	130	130	130	125	120

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

表 7.3-4　国内高温固化环氧复合材料热物理性能

性能	$\alpha_1/10^{-6}K^{-1}$	$\alpha_2/10^{-6}K^{-1}$	$\lambda/W\cdot(m\cdot K)^{-1}$（厚度方向）	$D_t/10^{-6}m^2\cdot s^{-1}$（厚度方向）	$c/J\cdot(kg\cdot K)^{-1}$
HT3/5222	0.1～0.12	25～31	0.76～0.99	0.44～0.53	1 000

(3) 国内高温固化环氧复合材料力学性能

国内高温固化环氧复合材料基本力学性能见表 7.3-5，耐湿热力学性能见表 7.3-6，层间韧性和与损伤相关性能见表 7.3-7。

表 7.3-5　国内高温固化环氧复合材料基本力学性能

性　能	HT3/5222	HT3/5224①	HT3/5228	HT8/5228	HT7/5288	HT8/5288	G803/5224	G827/5224	HT3/HD03	HT3/NY9200G①
X_t/MPa	1 490	1 400	1 744	2 405	2 880	2 630	573	1 300	1 854.8	1 430
E_{1t}/GPa	135	140	137	155	146	172	71.6	136	141.0	143
υ_{12}	0.28	0.35			0.334	0.35	0.06	0.316	0.348	0.31
X_C/MPa	1 210	1 100	1 230	1 800	1 470	1 480	693	1 180	1 257.9	1 174
E_{1C}/GPa	134	120	110	150	128	169	66.2	111	143.7	143
Y_t/MPa	40.7	50	81	65	66	62			65.1	48
E_{2t}/GPa	9.4	8.6	8.8	9.4	9.69	7.0			9.1	9.3
Y_C/MPa	197.0	180	212	205	210	213			200.2	209
E_{2C}/GPa	10.8	9.0	9.3	9.4	11.0	8.1			9.6	9.3
S/MPa	92.3	99	124	104		109	94.1	104	82.7	77
G_{12}/GPa	5.0	50	4.4	5.4		3.9	4.06	4.9	5.1	4.9
σ_b^f/MPa	1 860	1 600	1 780	1 600	1 770	1 830	845	1 630		
E^f/GPa	121	108	130	154	120	151	59	110		
τ_b^i/MPa	100	97	106	105		107	78	105		

① HT3/5224 和 HT3/NY9200G 的强度性能是 B 基准值，其他均为典型值。

表 7.3-6　国内高温固化碳纤维/环氧复合材料耐湿热力学性能

性　能	HT3/5222	HT3/5224（水煮 48 h 后）			HT8/5228				
	120℃，1%吸湿量	室温	70℃	120℃	室温（干）	130℃（干）	150℃（干）	170℃（干）	130℃（湿）①
X_t/MPa	1 557								
E_{1t}/GPa	112								
υ_{12}	0.30								
X_C/MPa	1 016								
E_{1C}/GPa	125								
Y_t/MPa	15.7								
E_{2t}/GPa	5.9								
Y_C/MPa	136.0								
E_{2C}/GPa	8.1								
S/MPa	70.6								
G_{12}/GPa	2.7								
σ_b^f/MPa		1 550	1 400	1 120	1 830	1 780	1 258	1 101	1 112
E^f/GPa		106	108	110	151	134	139	143	137
τ_b^i/MPa		92	75	50	107	58	59	53	45

注：表中的数据由北京航空材料研究院提供。

①　湿态指在 95～100℃软化水中浸泡 48 h 后。

表 7.3-7　国内高温固化碳纤维/环氧复合材料层间韧性和与损伤相关性能

性　能	HT3/5222	HT3/5224	HT3/5228	HT8/5228	HT7/5288	HT8/5288	HT3/NY9200G
σ_t^{OP}/MPa			333	473		464	322
σ_C^{OP}/MPa			341	316		274	309
CAI/MPa	151.1	182	190	230①	260	245	173
G_{IC}/J·m^{-2}		208	227			470	175
G_{IIC}/J·m^{-2}		375	1 105			765	348

① 采用 SACMA SRM2-88 冲击试验标准，未注明均采用 NASA RP 1142 标准。

(4) 648 环氧复合材料性能

648 环氧树脂为酚醛环氧树脂，170℃固化。研制于 20 世纪 60 年代末，代号为 4211 环氧树脂。性能数据测试较全，故予列出，以供参考。本节所列数据除注明为 B 基准值外均为典型值。

HT3/4211 基本力学性能在表 7.3-8 列出。表中带 * 号的数据为 30 个试样的平均值，单向板 $V_f=60\pm3\%$，孔隙含量 $<2\%$。

表 7.3-8　HT3/4211 基本力学性能

性　能	平 均 值	均 方 差	C_V/%	B 基准值
X_t/MPa	1 415	161	11	1 186
E_{1t}/GPa	126	4.5	4	
υ_{12}	0.33	0.02	5	
Y_t/MPa	35.0	9.27	26	21.0
E_{2t}/GPa	8.0	0.5	6.0	
X_C/MPa	1 232	140	12	928
E_C/GPa	116	4.9	4.0	
Y_C/MPa	457	31.5	20	100.2
E_{2C}/GPa	8.34	0.85	10	
S/MPa	63.9*	11.3	18	46.5
G_{12}/GPa	3.7*	0.21	5.6	
σ_b^f/MPa	1 590*	78	4.7	
E^f/GPa	120*	3.7	3.1	
τ_b^i/MPa	82.6*	0.2	7.5	

HT3/4211 于 25℃和 100℃两种温度条件下的力学性能数据在表 7.3-9 列出。表中层合板 $V_f=60\%\pm3\%$，孔隙含量 $<2\%$，带 * 号的为 110℃数据。

HT3/4211 层合板的力学性能值在表 7.3-10 列出。

表 7.3-9　HT3/4211 单向板高温性能数据

性　能	试验温度/℃			
	25		100	
	典型值	C_V/%	典型值	C_V/%
X_t/MPa	1 300	7.7	1 179	
E_{1t}/GPa	146	2	140*	
Y_t/MPa	49.3	12	30.6	
E_{2t}/GPa	9.2	3	6.1	
X_C/MPa	1 204	7	789	9.4
E_{1C}/GPa	150	4	123*	
Y_C/MPa	159.2	5.0	113.7	17.4
E_{2C}/GPa	9.0		5.8*	
S/MPa	71.5	4.3	55.9	3.7
G_{12}/GPa	4.7			
σ_b^f/MPa	1 650	6.5	1 166	5.6
E^f/GPa	122	8.9	113	3.6
τ_b^i/MPa	87.6	5.9	56	4.4

表 7.3-10　HT3/4211 层合板的力学性能

铺层代号	σ_{xt}/MPa	σ_{yt}/MPa	ε/%	E_{xt}/GPa	E_{yt}/GPa	ν_{xy}	σ_{xc}/MPa	σ_{yc}/MPa	E_{xc}/GPa	E_{yc}/GPa
1	134.9	134.9	1.80	15.55	15.55	0.760	160.3	160.3	14.30	14.30
2	531.1	150.5	1.01	49.91	22.58	0.749	448.9	192.4	45.76	25.07
3	896.4	141.0	0.97	84.87	19.96	0.710	641.8	227.8	74.54	21.61
4	1 080.2	76.0	0.94	109.03	16.12	0.590	807.1	131.2	107.12	17.97
5	1 427.0	45.6	0.93	135.46	8.76	0.318	1 124.0	185.7	132.35	10.44
6	150.5	531.1	0.76	22.58	49.91	0.345	192.4	448.9	25.07	45.76
7	511.0	511.0	0.98	52.42	52.42	0.330	516.1	516.1	54.68	54.68
8	696.0	436.6	0.94	72.36	48.31	0.220	689.8	411.5	74.39	45.98
9	1 024.4	356.2	0.85	109.77	42.78	0.075	918.9	462.6	89.56	45.76
10	141.0	896.4	0.77	19.96	84.87	0.197	227.8	641.8	21.61	74.54

续表 7.3-10

铺层代号	σ_{xt}/MPa	σ_{yt}/MPa	ε /%	E_{xt}/GPa	E_{yt}/GPa	ν_{xy}	σ_{xc}/MPa	σ_{yc}/MPa	E_{xc}/GPa	E_{yc}/GPa
11	436.6	696.0	0.84	48.31	72.36	0.126	411.5	689.8	45.98	74.39
12	801.2	801.2	0.97	76.26	76.26	0.038	738.0	738.0	66.28	66.28
13	76.0	1 080.2	0.54	16.12	109.03	0.101	131.2	807.1	17.97	107.12
14	356.2	1 024.4	0.79	42.78	109.77	0.022	462.6	918.9	45.76	89.56
15	45.6	1 427.0	0.51	8.78	135.46	0.018	185.7	1 124.0	10.44	132.35

注：铺层代号表示如下。

1　[- 45/ + 452/ - 452/ + 452/ - 45]$_s$
2　[+ 45/ - 45/02/ - 45/ + 452/ - 45]$_s$
3　[+ 45/ - 45/02/ - 45/ + 45/02]$_s$
4　[02/ + 45/ - 45/04]$_s$
5　[0]$_{16}$
6　[- 45/ + 45/902/ + 45/ - 452/ + 45]$_s$
7　[+ 45/ - 45/0/90/ - 45/ + 45/0/90]$_s$
8　[02/45/ - 45/90/0/90/0]$_s$
9　[02/90/02/90/02]$_s$
10　[- 45/ + 45/902/ + 45/ - 45/902]$_s$
11　[902/ - 45/ + 45/0/90/0/90]$_s$
12　[0/902/02/902/0]$_s$
13　[902/45/ - 45/904]$_s$
14　[902/0/902/0/902]$_s$
15　[90]$_{16}$

HT3/4211 层合板的物理性能见表 7.3-11 ~ 表 7.3-15。

表 7.3-11　HT3/4211 层合板密度

材料铺层	密度 ρ/g·cm^{-3}	材料铺层	密度 ρ/g·cm^{-3}
[0]$_{16}$	1.57	[± 45]$_{4s}$	1.558

表 7.3-12　HT3/4211 层合板线胀系数

层合板	θ	测试方向	α (20 ~ T) /10^{-6}K^{-1}				
			70	90	110	130	150
[0]$_{16}$	0°	0°	0.02	0.09	0.07	0.11	0.12
		15°	1.94	2.0	2.1	2.2	2.2
		30°	7.3	7.6	7.7	7.8	8.0
		45°	14.8	15.5	15.7	15.9	16.2
		60°	21	22	22	22	23
		75°	26	28	28	28	28
		90°	28	30	30	30	31
[± θ]$_{4s}$	0°	0°	- 0.12	- 0.03	0.01	0.07	0.13
	15°		- 1.69	- 1.71	- 1.71	- 1.79	- 1.79
	30°		- 4.5	- 4.8	- 4.9	- 5.3	- 5.8
	45°		4.0	4.0	4.1	4.1	4.1
	60°		21	22	23	24	26
	75°		32	33	35	36	37
	90°		34	36	37	38	40
[0$_2$/ ± θ]$_{2s}$	0°	0°	- 0.12	- 0.03	0.01	0.07	0.13
	15°		- 0.94	- 1.02	- 0.95	- 0.92	- 0.97
	30°		- 1.45	- 1.51	- 1.46	- 1.41	- 1.46
	45°		- 0.15	- 0.15	- 0.12	- 0.07	- 0.09
	60°		1.34	1.30	1.35	1.40	1.43
	75°		2.4	2.4	2.5	2.5	2.6
	90°		2.7	2.7	2.8	2.8	2.9

续表 7.3-12

层合板	θ	测试方向	α (20 ~ T) /10^{-6}K^{-1}				
			70	90	110	130	150
[90$_2$/ ± θ]$_{2s}$	0°	0°	2.7	2.7	2.8	2.8	2.8
	15°		2.9	2.9	3.0	3.1	3.2
	30°		5.5	5.6	5.7	5.9	6.0
	45°		13.6	14.1	14.3	14.8	15.2
	60°		26	26	27	28	29
	75°		30	31	32	33	35
	90°		34	36	37	38	40
[45/0/ - 45/ 90/ - 45/0/ 45/90/0/90]$_s$		0°	2.1	2.1	2.2	2.3	2.4
		90°	2.6	2.7	2.6	2.6	2.6
[45/ - 45/ 90/0/90]$_s$		0°	2.8	2.8	2.8	2.9	2.9
		90°	1.19	1.15	1.16	1.17	1.17
[0$_2$/ ± 45/0$_4$]$_s$		0°	- 0.06	- 0.10	- 0.06	- 0.06	- 0.08
		90°	16.6	17	18	18.6	18.7
[0$_2$/ ± 45/0$_2$/ ± 45]$_s$		0°	- 0.08	- 0.20	- 0.19	- 0.23	- 0.26
		90°	11.1	11.8	12.1	12.2	12.4

表 7.3-13　HT3/4211 层合板热导率

层合板	试验方向	热导率 λ/W·(m·K)$^{-1}$			
		60℃	75℃	95℃	115℃
[0]$_{16}$	厚度方向	0.72	0.76	0.78	0.82
[± 45]$_{4s}$	厚度方向	0.76	0.78	0.80	0.86

表 7.3-14　HT3/4211 层合板比热容

层合板	平均温度/℃	平均比热容 C/J·(kg·K)$^{-1}$
[0]$_{16}$	60	972
[± 45]$_{4s}$	60	990

表 7.3-15 HT3/4211 层合板热扩散系数

层合板	试验方向	平均温度/℃	热扩散系数 $D_T/10^{-6}m^2 \cdot s^{-1}$
$[0]_{16}$	厚度方向	60	0.47
$[\pm45]_{4s}$	厚度方向	60	0.45

热循环对 HT3/4211 力学性能的影响见表 7.3-16。热循环条件为温度 -50~150℃，在此温度点保温 15 min，冷热交变时间为 7 s。

表 7.3-16 热循环对 HT3/4211 层合板力学性能的影响

性 能	热循环次数/次	$[0]_{16}$		$[(45/0/-45)_2/-45/0/45]$	
		纵向	横向	纵向	横向
X_t 0°拉伸强度(20℃)/MPa	0	1 472		635	148
	200	1 420		625	146
E_{1t} 0°拉伸模量(20℃)/GPa	0	143		47	20
	200	118		50	21
X_t 0°拉伸强度(130℃)/MPa	0			586	143
	200			604	140
E_{1t} 0°拉伸模量(130℃)/GPa	0			39	15
	200			40	15
τ_b^i 层间剪切强度/MPa	0			67	38
	200			66	36
σ^f/MPa	0			916	322
	200			889	312
E^f/GPa	0			54	23
	200			55	22
压缩强度 σ_c/MPa	0			591	220
	200			611	222
压缩模量 E_C/GPa	0			51	20
	200			54	20
$\alpha/10^{-6}K^{-1}$	0			0.68	9.9
	200			0.64	9.0

1.2 中温固化环氧复合材料性能

中温固化环氧树脂基复合材料具有性能良好、成型周期短、相对于高温固化体系成本较低等特点，最高使用温度一般在 100℃以下。各种碳纤维织物增强的 3234 环氧树脂基复合材料的综合性能优异，树脂体系的性能稳定性好，预浸料在室温下的储存期较长（2 个月），适合推广应用。G814NT/3233 是具有阻燃特性的复合材料体系，同时抗冲击性和抗疲劳性能优异。HT3/NY9200Z 多用于复合材料修理；HT3/HD58 应用十分有限。

1）国内中温固化环氧复合材料体系简介　国内中温固化环氧复合材料体系简介见表 7.3-17。

2）国内中温固化环氧复合材料物理性能　国内中温固化环氧复合材料物理性能见表 7.3-18。

3）国内中温固化环氧复合材料力学性能　国内中温固化环氧复合材料基本力学性能见表 7.3-19，耐湿热性能见表 7.3-20。

1.3 低温固化环氧复合材料性能

（1）国内低温固化环氧复合材料体系简介

低温固化的环氧树脂基复合材料，可以大大降低主要由昂贵的模具、高能耗设备和高性能工艺辅料等带来的高费用，复合材料构件成本低。同时，低温固化复合材料构件变形量小，尺寸精度较高，可提高复合材料构件的尺寸稳定性等。研制的热压罐法低温固化中温使用 HT3/LT-01 复合材料体系的力学性能与中温固化环氧复合材料体系接近或相当，最高使用温度在 80~100℃左右，低温固化真空压力成型 HT7/LT-03 复合材料，免除了热压罐成型时的高能耗和尺寸限制，更有效地发挥低温固化复合材料的优势，特别适用于制备大型复合材料构件及低成本复合材料，可在 -55~80℃长期使用。

国内低温固化环氧复合材料由北京航空材料研究院研制和生产，目前主要用于无人机等。

2）国内低温固化环氧复合材料物理性能

国内低温固化环氧复合材料物理性能，见表 7.3-21。

3）国内低温固化环氧复合材料力学性能

国内低温固化环氧复合材料基本力学性能，见表 7.3-22；耐湿热性能见表 7.3-23；层间韧性和与损伤相关性能见表 7.3-24。

表 7.3-17 国内中温固化环氧复合材料体系简介

材料牌号	基本组成	研制与生产单位	应用概况	特 点
HT3、G827、G803、G814NT 和 759/3234	3234 环氧树脂体系；HT3 高强型碳纤维、碳布 G827、G803、G814NT 和玻璃布 759	北京航空材料研究院	已用于直升机机体结构	可用热压罐法、模压法、真空袋法、软模法成型，耐湿热性能好，在 -55~80℃使用
HT3/HD58	HD58 环氧树脂体系；HT3 高强型碳纤维	西安飞机工业公司	曾用于 Y7 垂尾试验件	适用于热压罐法、模压法、软模法及真空压力法成型。可在 -55~100℃温度范围内使用
HT3/NY9200Z	NY9200Z 环氧树脂体系；HT3 高强型碳纤维	南昌飞机工业公司	已用于复合材料结构修理	固化温度 120℃，可在 80℃以下工作

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

表 7.3-18 国内中温固化环氧复合材料物理性能

性 能	G814NT/3233	G827/3234	G803/3234	G814NT/3234	G803/3236	G8031/3242	HT3/NY9200Z
ρ/g·cm^{-3}	1.52	1.52	1.53	1.55		1.45	
V_v/%	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 2
V_f/%	55	56	57	60	50 ± 3	54 ~ 60	65 ± 5
T_g/℃	120 ~ 140	162	162	162	130	≥100	115

表 7.3-19 国内中温固化环氧复合材料基本力学性能

性 能	G814NT/3233		G827/3234		G803/3234		G814NT/3234		G803/3236		G803/3242		HT3/NY9200Z	HT3/3234
	室温	80℃	室温	80℃	室温	80℃	室温	80℃	室温	80℃	室温	60℃		
X_t/MPa	670	610	1 656	1 153	756	748	673	630	567	507	700	692	1 747	1 632
E_{1t}/GPa	57	49	131	110	69	65	70	62	53.6	52.7	56	54	137	137.3
ν_{12}	0.07	0.084	0.332	0.317	0.064	0.063	0.062	0.063	0.061	0.074			0.312	0.33
X_C/MPa	410	320	903	500	557	437	423	430	453	361			1 357	1 179
E_{1C}/GPa	57	47	110	95	64	60	63		57	56.2			136	121
Y_t/MPa											700	660	67	63.9
E_{2t}/GPa											56	52	9.3	7.82
Y_C/MPa													170	192
E_{2C}/GPa													9.4	9.0
S/MPa	110	85	114	104	118	99	118	98	112	78.4			124	123
G_{12}/GPa	2.8	2.3	3.6	3.4	4.2	4.0	4.1	3.7	3.49	2.83			5.3	4.1
σ_b^f/MPa	780	530	1 647	1 430	924	772	847	725	809	628	870	650	1 615	
E^f/GPa	52	52	111	110	59	62	59	61	51.7	53.6	63	60	132	
τ_b^i/MPa	59	39	89	66	68	56	66	53	64.6	43.5	60	50	93	

表 7.3-20 国内中温固化环氧复合材料耐湿热性能

性 能		G814NT/3233	G827/3234	G803/3234	G814NT/3234
σ_b^f/MPa	水煮 A	560	1 120	696	654
	水煮 B	780	1 580	890	666
E^f/GPa	水煮 A	69	100	58	57
	水煮 B	52	106	60	63
τ_b^i/MPa	水煮 A	37	59	52	46
	水煮 B	55	75	62	67

注：1. 水煮 A 是将试样放入盛有蒸馏水的容器中，置于 100 ~ 105℃烘箱内处理 48 h。
2. 水煮 B 是将经水煮 A 处理的试样立即进行 100 ~ 105℃烘干处理 24 h。
3. 试验在室温下进行。

表 7.3-21 国内低温固化环氧复合材料物理性能

性 能	HT3/LT-01A	G803/LT-01A	HT3/LT-01	HT7/LT-03
ρ/g·cm^{-3}	1.5 ~ 1.55	1.5 ~ 1.55	1.54 ~ 1.60	1.50 ~ 1.58
V_v/%	< 1	< 1.5	< 1	< 2
V_f/%	55 ~ 60	55 ± 3	63 ± 3	60 ± 3
T_g/℃	153	153	210	210

表 7.3-22　国内低温固化环氧复合材料基本力学性能

性　能	HT3/LT-01A	G803/LT-01A	HT3/LT-01	HT7/LT-03	HT3/LT-03
X_t/MPa	1 537	620	1 560	2 377	1 545
E_{1t}/GPa	121	59.5	136	120	119
ν_{12}	0.31		0.31	0.316	0.329
X_C/MPa	1 064	403	1 380	1 074	1 023
E_{1C}/GPa	116		136	128	119
Y_t/MPa	57.8	614	43.7	42.8	
E_{2t}/GPa	6.44	57.6	8.1	7.3	
Y_C/MPa	142	403	215	128	171
E_{2C}/GPa	6.4		8.1	7.2	7.0
S/MPa	104		83.7	104	85.6
G_{12}/GPa	3.8		4.9	4.7	4.38
σ_b^f/MPa	1 329	670	1 627	1 497	1 385
E^f/GPa	111	55.1	135	120	113
τ_b^i/MPa	78.6	51	94.6	75	66

表 7.3-23　国内低温固化环氧复合材料耐湿热性能

性　能	HT3/LT-01A		G803/LT-01A		HT3/LT-01		HT7/LT-03	
	80℃（干）	80℃（湿）	80℃（干）	80℃（湿）	130℃（干）	130℃（湿）	80℃（干）	70℃（湿）
X_t/MPa	1 509	1 450	601	595	1 550		2 310	
E_{1t}/GPa	120	118.5	58.5	57.7	130		120	
ν_{12}								
X_C/MPa	811	709.4	342	233	1 224	964	926	
E_{1C}/GPa					130		7	
Y_t/MPa			598	555			34.6	
E_{2t}/GPa			57.6	52.8			6.78	
Y_C/MPa				232			96	
E_{2C}/GPa							6.8	
S/MPa	91.5	45.1			67.9		83.8	
G_{12}/GPa	3.4				4.11		4.1	
σ_b^f/MPa	1 054	943	597	447	1 321	1 045	1 198	994
E^f/GPa	107	107	54.9	48	133	121	113	112
τ_b^i/MPa	64.4	45.1	45.9	27.6	65.5	43.6	62	43.4

注：湿态试样为 95～100℃水煮 48 h。

表 7.3-24　国内低温固化环氧复合材料层间韧性和与损伤相关性能

性　能	HT3/LT-01A	HT3/LT-01	HT7/LT-03
σ_t^{OP}/MPa	273	257	482
σ_C^{OP}/MPa	258	207	277
CAI/MPa	187	156	195
G_{IC}/J·m^{-2}		122	309
G_{IIC}/J·m^{-2}		326	761

1.4　环氧树脂基复合材料工艺性

环氧树脂基复合材料具有优良的工艺性（见表 7.3-25），和双马、聚酰亚胺和热塑性复合材料体系相比，环氧预浸料一般具有良好的黏性和铺覆性，成型固化温度和成型压力相对较低（一般小于 0.7 MPa），并且可适用于不同的成型工艺，如热压罐、RTM、RFI 和模压等制备各种形状复合材料构件。目前所研制的环氧树脂体系大多数适合于热压罐和模压工艺，LT-03 体系是专门研制的适用于低温真空袋固化的树脂体系。另外，热压成型（主要为热压罐和模压）复合材料需要首先制备预浸料，热熔法制备预浸料技术比湿法缠绕技术具有生产效率高、质量好、环境污染小以及成型复合材料性能好等特点，目前绝大多数环氧树脂体系都可以采用热熔技术制备连续纤维及织物预浸料。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

表 7.3-25 环氧树脂复合材料工艺性

材料牌号	工艺可操作性	成型方法	固化温度/℃	固化周期
G803/3234	黏性适中，易铺覆	热压罐，模压	125	简单
G827/3234			125	
G814NT/3234			125	
G803/3242			125	
G814NT/3233			125	
HT3/NY9200Z			125	要求温度滞留
HT3/NY9200G			175	
HT3/4211			175	
HT3/5222			180	
HT3/HD02			175	
HT3/5222			180	简单
G803/5222			180	
G827/5224		热压罐，模压，真空袋	180	
HT3/5228	黏性稍差，须加热铺覆		180	
HT8/5288		热压罐，模压	180	
HT3/LT-01A	黏性适中，易铺覆		70	要求自由状态后处理
G803/LT-01A			70	
HT3/LT-01			75	
HT7/LT-03		真空袋	75	

1.5 国内环氧树脂复合材料性能综合评估

国内环氧树脂基复合材料的主要性能综合评估见表 7.3-26。

表 7.3-26 环氧树脂基复合材料性能综合评估

材料牌号	常规力学性能	耐湿热性能	韧性①	工艺性①	最高工作温度/℃	
					干态	湿态
HT3/LT-01A	中等	良	4	8	100	80
HT3/LT-01	较高	好	4	8	150	130
HT7/LT-03	中等	良	4	8	80	70
G803/3234	中等	良	4	8	100	70
G827/3234	较高	良	4	8	100	70
G814NT/3234	中等	良	4	8	100	70
HT3/NY9200Z	较高	良	4	6	80	70
G814NT/3233	中等	良	4	8	80	70
HT3/4211	较高	较差	1	6	150	100
HT3/NY9200G	较高	良	4	6	120	100
HT3/HD03	较高	较差	2	4	150	120
HT3/5222	较高	较差	2	4	150	120
G827/5224	较高	良	6	6	150	120
HT3/5228	较高	好	6	4	150	130
HT8/5288	高	好	6	4	150	130

① 表中数字表示该性能的量化等级，用 1 级 ~ 9 级表示，数字越大，表示该性能越好。

2　双马来酰亚胺树脂基复合材料性能

2.1　国内双马树脂复合材料体系简介

国内双马树脂复合材料体系简介，见表 7.3-27。

表 7.3-27　国内双马来酰亚胺树脂复合材料体系简介

体系	材料牌号	基本组成	研制与生产单位	应用概况	特点
改性双马树脂复合材料体系	HT3/5405	韧性双马来酰亚胺树脂，HT3 高强型碳纤维	西北工业大学与北京航空材料研究院	已用于飞机机翼	具有良好的韧性，适用于湿法制备预浸料，可在 130℃以下长期使用
	HT3/QY8911	烯丙基化合物改性双马来酰亚胺树脂，HT3 高强型碳纤维	北京航空工艺研究所	已用于飞机前机身段、垂直安定面外翼	具有良好的工艺性。制品耐高温、韧性好，可用热压罐等方法成型，可在 150℃以下长期使用
增韧双马树脂复合材料体系	HT3/QY8911-Ⅲ	增韧双马来酰亚胺树脂；HT3 高强型碳纤维	北京航空工艺研究所	应用研究开发中	具有良好的工艺性，韧性较好，可在 150℃以下使用
	HT3、HT8/QY9511	以热塑性聚醚酰亚胺作为改性剂的双马来酰亚胺树脂 9511，HT3 和 HT8 高强型碳纤维	北京航空工艺研究所	应用研究开发中	成型工艺简单，可在 −55～177℃湿态环境下工作，韧性性能好
	HT7/5428	以热塑性聚醚酰亚胺作为改性剂的双马来酰亚胺树脂 5428，HT7 高强型碳纤维	北京航空材料研究院	应用研究开发中	具有优异的韧性（CAI 高达 260 MPa）和良好的湿热性能、工艺性能和力学性能，最高长期使用温度是 170℃，后处理温度是 210℃
	HT7/5429	以热塑性聚醚酰亚胺作为改性剂的双马来酰亚胺树脂 5429，HT7 高强型碳纤维	北京航空材料研究院	应用研究开发中	具有优异的韧性（CAI 高达 296 MPa）和良好的湿热性能、工艺性能和力学性能，最高长期使用温度是 150℃，后处理温度是 200℃
耐高温双马树脂复合材料体系	HT3/QY8911-Ⅱ	聚醚砜改性双马来酰亚胺树脂，HT3 高强型碳纤维	北京航空工艺研究所	导弹翼面、舱段	具有良好的工艺性，后处理温度低于 230℃，时间短于 6 h。可在 230℃以下使用
RTM 专用双马复合材料体系	HT3/QY8911-Ⅳ	RTM 专用低黏度双马来酰亚胺树脂；HT3 高强型碳纤维	北京航空工艺研究所	应用研究开发中	适合 RTM 工艺成型，可在 150℃下长期工作
	HT3/6421	RTM 专用低黏度双马来酰亚胺树脂；HT3 高强型碳纤维	北京航空工艺研究所	应用研究开发中	适合 RTM 工艺成型，具有优良的耐湿热性能和抗疲劳性能，可在 180℃下长期工作
RFI 专用双马复合材料体系	HT3、HT8/QY9512	RFI 专用低黏度双马来酰亚胺树脂；HT3 和 HT8 高强型碳纤维	北京航空工艺研究所	应用研究开发中	适合 RFI 工艺成型，可在 150℃下长期工作

2.2 国内双马树脂复合材料力学性能

国内碳纤维/双马复合材料基本力学性能见表 7.3-28、表 7.3-29；耐湿热力学性能见表 7.3-30～表 7.3-33，层间韧性和与损伤相关性能见表 7.3-34。

表 7.3-28 国内碳纤维/双马复合材料基本力学性能（1）

性能	HT3/QY8911		HT3/5405		HT3/QY8911-Ⅲ	HT8/QY8911-Ⅲ	HT3/QY9511	HT8/QY9511
	典型值	B 基准值	溶液法浸渍	热熔法浸渍				
X_t/MPa	1 548	1 239	1 660	1 841	1 464	2 319	1 663	2 741
E_{1t}/GPa	135		135	157	135.4	149.1	133	163
ν_{12}	0.33		0.34	0.36		0.289		
X_C/MPa	1 426	1 281	1 033	1 102		1 491	1 530	1 513
E_{1C}/GPa	126		136	144		149	75	163
Y_t/MPa	55.5	38.7	75	88.6	78	68	126	70
E_{2t}/GPa	8.8		8.1	9.2	9.8	9.6	10	9.1
Y_C/MPa	218	189.4	170	186			177	
E_{2C}/GPa	10.7		8.1	10.3				
S/MPa	89.9	81.2	140	126		99	98	91
G_{12}/GPa	4.47		4.1	4.59		5.0	4.7	4.8
σ_b^f/MPa	1 915		1 750	1 810	1 841	1 631	1 868	1 830
E^f/GPa	134		120	122	124.4	147.5	128	178.8
τ_b^i/MPa	110.5		97	101	114	114	121	105

表 7.3-29 国内碳纤维/双马复合材料基本力学性能（2）

性能	HT7/5428	HT7/5429	HT3/QY8911-Ⅱ	HT3/QY8911-Ⅳ	HT3/YQ9512	HT8/YQ9512	HT3/6421
X_t/MPa	2 150	2 010	1 537	1 425	1 464	2 413.0	1 670
E_{1t}/GPa	125	129	129.7	137.4	135.4	149.1	143
ν_{12}	0.32	0.31	0.324	0.303	0.289	0.289	
X_C/MPa	1 210	1 430	1 305	1 288		1 493	
E_{1C}/GPa	107	116	129.7	137.4		149.1	
Y_t/MPa	65		60.7	58	77.6	67.6	
E_{2t}/GPa	7.8		9.0	9.5	9.84	9.65	
Y_C/MPa	220		209.3	209	209		
E_{2C}/GPa	10		10.4	9.5	9.5		
S/MPa	111		80.6	73		99.5	
G_{12}/GPa	5.6		5.2	5.6		5.04	
σ_b^f/MPa	1 640	1 530	1 758	1 830	1 628		1 730
E^f/GPa	120	100	120.5	124	113.8		138
τ_b^i/MPa	97	103	107.4	98	102		92

表 7.3-30 国内碳纤维/双马复合材料耐湿热力学性能（1）

性能	HT3/QY8911				HT3/5405						
	130℃（干）	150℃（干）	150℃（湿）	200℃（干）	室温（湿）	80℃（干）	80℃[①]（湿）	130℃（干）	130℃[①]（湿）	150℃（干）	150℃[①]（湿）
X_t/MPa	1 579	1 448	1 250		1 835	1 739	1 787	1 744	1 653	1 742	1 558
E_{1t}/GPa	128	128			138	139	136	141	138	141	135
ν_{12}						0.279		0.282		0.300	
X_C/MPa	1 344	1 221			977	1 150	934	1 200	741	1 130	683

续表 7.3-30

性　能	HT3/QY8911				HT3/5405						
	130℃（干）	150℃（干）	150℃（湿）	200℃（干）	室温（湿）	80℃（干）	80℃①（湿）	130℃（干）	130℃①（湿）	150℃（干）	150℃①（湿）
E_{1C}/GPa	119	114				106		117		101	
Y_t/MPa	51.1	44.6	25.8		67	52	49	47	25	34	17
E_{2t}/GPa	9.2	8.2			8.0	7.1	7.4	6.1	4.8	4.8	2.7
Y_C/MPa	172	154			136	182	126	143	87.8	150	75
E_{2C}/GPa	8.2	7.9				10.6		11.7	11.1	10.1	
S/MPa	80.8	73.5	56.5		133	123②	107	107	79	88	64
G_{12}/GPa	4.0	3.5			3.86	3.42②	3.2	3.14	1.85		0.65
σ_b^f/MPa	1 655	1 725	986	1 261	1 556		1 387	1 276	927	1 100	
E^f/GPa	131	136		131	118		115	119	113	116	
τ_b^i/MPa	82.8	77.0	54.0		86	69②	68	61	49③	57	

① 湿态是指 71℃软化水中浸泡 340 h 后。
② 90℃下测试值。
③ 软化水中煮沸 2 天后。

表 7.3-31　国内碳纤维/双马复合材料耐湿热力学性能（2）

性　能	HT3/QY8911-Ⅲ						HT8/QY8911-Ⅲ					
	20℃（干）	130℃（干）	150℃（干）	20℃①（湿）	130℃①（湿）	150℃①（湿）	20℃（干）	130℃（干）	150℃（干）	20℃②（湿）	130℃②（湿）	150℃②（湿）
σ_b^f/MPa	1 841	1 550	1 293				1 597	1 284	1 021			
E^f/GPa	124.4	127.6	124.7				145.1	146.9	143.3			
τ_b^i/MPa	108	81	63	114	56	46	95	78	54	103	52	44

① 含湿量达到 1%。
② 水煮 48 h 后。

表 7.3-32　国内碳纤维/双马复合材料耐湿热力学性能（3）

性　能	HT3/QY9511				HT8/QY9511					
	20℃（干）	150℃（干）	20℃（湿）	150℃（湿）	20℃（干）	150℃（干）	177℃（干）	20℃（湿）	150℃（湿）	177℃（湿）
σ_b^f/MPa	1 868	1 685		1 089	1 830	1 357	1 386		1 067	991
E^f/GPa	129	119		122	178.8	174	121		121	116
τ_b^i/MPa	121	83	110		105	71	62	111	53	

表 7.3-33　国内碳纤维/双马复合材料耐湿热力学性能（4）

性　能	HT3/QY8911-Ⅳ				HT3/6421					HT3/5428		HT3/5429	
	20℃（干）	150℃（湿）	20℃（湿）	150℃（湿）	20℃（干）	150℃（干）	180℃（湿）	150℃（湿）	180℃（湿）	170℃（干）	170℃（湿）	150℃（干）	150℃（湿）
σ_b^f/MPa	1 830	1 420	1 905	1 123	1 730	1 420	1 330	1 380	1 010	1 240	950	1 130	900
E^f/GPa	124	129	131.5	126.2	138	117				120	116	105	100
τ_b^i/MPa	98	64	97	54	92	70.6	56.4	58.8	50.4	64	48	55	42

表 7.3-34　国内碳纤维/双马复合材料层间韧性和与损伤相关性能

性　能	HT3/QY8911	HT3/5405	HT3/QY8911-Ⅲ	HT8/QY8911-Ⅲ	HT3/QY9511	HT8/QY9511	HT3/QY8911-Ⅱ	HT7/5428	HT7/5429	HT3/QY8911-Ⅳ	HT3/QY9512	HT8/QY9512
σ_t^{OP}/MPa	390.6	286	345	418	374	439	290	454	587	306	345.3	582.5
σ_C^{OP}/MPa	257.6	293	331	331	282	300	314	280	291	321	286	292
CAI/MPa	171	170	211	219	277	286	169①	260	296	175①	211	193.1
G_C/J·m^{-2}	267	236					129	301	281			
G_{IC}/J·m^{-2}	252	130					502	780	764			
G_{IIC}/J·m^{-2}	665						635					

① 采用 SACMA SRM2-88 冲击试验标准，未注明均采用 NASA RP 1142 标准。

2.3　国内双马树脂复合材料工艺性

国内双马树脂复合材料工艺性数据，见表 7.3-35。

表 7.3-35　国内双马来酰亚胺树脂复合材料的工艺性数据

材料牌号	工艺可操作性	成型方法	固化温度/时间	后处理温度/时间	固化周期	其　他
HT3/QY8911	室温下有一定黏性	热压罐，模压	185℃/2 h	195℃/3 h，带压	10 h	—
HT3/QY89110-Ⅱ	无黏性，需加热铺覆	热压罐，模压		200℃/2 h+210℃/2 h+230℃/4 h，带压	18 h	—
HT3/QY89110-Ⅲ		热压罐，RFI		200℃/4 h，带压	12 h	—
QY8911-Ⅳ	熔体最低黏度低	热压罐，RTM	190℃/6 h	210℃/8 h，带压	22 h	—
HT3/QY9511		热压罐，模压	185℃/2 h	200℃/4 h，带压	12 h	可采用零吸胶工艺
HT3/QY9512	易于制作胶模	RFI	185℃/2 h	200℃/4 h，带压	12 h	—
HT3/5405	室温下有一定黏性	热压罐，模压	180℃/2 h	195℃/3 h，带压	10 h	可采用零吸胶工艺
HT7/5405		热压罐，模压	180℃/2 h	195℃/3 h，带压	10 h	
HT7/5428	无黏性，需加热铺覆	热压罐，模压	180℃/2 h	205℃/4 h，带压	11 h	
HT7/5429		热压罐，模压	180℃/3 h	200℃/4 h，带压	10 h	
6421	熔体最低黏度低	RTM	130℃/1 h+190℃/3 h+200℃/8 h		16 h	—

2.4　国内双马树脂复合材料性能综合评估

国内双马树脂基复合材料主要性能综合评估见表 7.3-36。

表 7.3-36　国内双马树脂基复合材料性能综合评估

材料牌号	常规力学性能	耐热性	耐湿热性	韧性	工艺性	价格
HT3/QY8911	5	5	5	3	6	5
HT3/QY8911-Ⅱ	5	9	5	4	2	6
HT3/QY8911-Ⅲ	5	5	5	6	6	5
HT3/QY8911-Ⅳ	5	5	5	5	4	5
HT3/QY9511	5	5	6	8	5	9
HT3/QY9512	5	5	6	6	6	5
HT3/5405	5	5	5	5	7	5
HT7/5405	7	5	5	6	7	3
HT7/5428	7	8	7	8	5	4
HT7/5429	7	6	7	9	6	4
HT3/6421	5	8	6	4	5	5

注：表中数字表示性能的量化等级，用 1 级～9 级表示，量级越大，性能越好。

3　聚酰亚胺树脂基复合材料性能

3.1　国内聚酰亚胺树脂复合材料体系简介

国内聚酰亚胺树脂复合材料体系简介，见表 7.3-37。

表 7.3-37　国内聚酰亚胺树脂复合材料体系简介

材料牌号	基本组成	研制与生产单位	应用概况	特点
HT3/ KH-304	KH-304 聚酰亚胺树脂；HT3 高强型碳纤维	中国科学院化学所和北京航空工艺研究所	已用于发动机外涵道	预浸料具有良好的工艺性，可用模压、热压罐等方法成型。工作温度 316℃，短时使用温度可达 400℃
HT3/ BMP316	BMP316 聚酰亚胺树脂；HT3 高强型碳纤维	北京航空工艺研究所	已用于发动机外涵道	预浸料具有良好的工艺性，可用模压、热压罐等方法成型。工作温度 316℃，短时使用温度可达 400℃
AS4/LP-15 G827/LP-15	LP-15 聚酰亚胺树脂；AS4 高强型碳纤维和碳布 G827	北京航空材料研究院	已用于发动机分流环	预浸料工艺性能好，抗热氧化稳定性优，优良的抗冷热疲劳性能，无 MDA，不致癌。工作温度 300℃以上

3.2　国内聚酰亚胺树脂复合材料力学性能

国内聚酰亚胺树脂复合材料基本力学性能见表 7.3-38；高温力学性能见表 7.3-39；韧性和损伤容限力学性能见表 7.3-40。

表 7.3-38　国内碳纤维/聚酰亚胺复合材料基本力学性能

性　能	HT3/KH304		HT3/BMP316		G803/BMP316	AS4/LP-15
	典型值	B 基准值	典型值	B 基准值		
X_t/MPa	1 320	1 126	1 300	1 061	612.9	1 850
E_{1t}/GPa	134.7		129		68	140
ν_{12}	0.329		0.328		0.035	0.32
X_C/GPa	971	767.1	1 068	839.1	608	980
E_{1C}/GPa	125.4		125		60.4	138
Y_t/MPa	48.3	39.4	64.0	49.1	470.8	45
E_{2t}/GPa	8.6		8.94		52	9.8
Y_C/MPa	193.8	160.5	185	136.6	507.5	
E_{2C}/GPa	9.4		8.23		48.6	
S/MPa	92.5	66.2	79.4	71.9	4.4	180
G_{12}/GPa	4.1		5.66		4.4	6.5
σ_b^f/MPa	1 705		1 780			1 950
E^f/GPa	126.3		140			134
τ_b^i/MPa	108		105			87

表 7.3-39 国内碳纤维/聚酰亚胺复合材料高温力学性能

性 能	HT3/KH304			HT3/BMP316			AS4/LP-15	
	150℃	230℃	280℃	150℃	230℃	280℃	260℃	280℃
X_t/MPa	1 204.0	1 244.6	908.7	726.3	988.2	945.3	1 790	1 650
E_{1t}/GPa	142.4	146.7	153.6	160.0	168.8	166.0	138	136
ν_{12}								
X_C/MPa	541.9	386.7	450	552.8	438.2	394.0		
E_{1C}/GPa								
Y_t/MPa	38.0	33.6	22.0	21.0	19.2	19.8		
E_{2t}/GPa								
Y_C/MPa	128.5	102.4	65.3	106.3	103.9	92.8		
E_{2C}/GPa								
S/MPa			41.5				1 650	1 050
G_{12}/GPa								
σ_b^f/MPa			1 020					
E^f/GPa								
τ_b^i/MPa			55					

表 7.3-40 国内碳纤维/环氧复合材料层间韧性和与损伤相关性能

性 能	HT3/KH304	HT3/BMP316	AS4/LP-15
σ_t^{OP}/MPa	276	308.2	
σ_C^{OP}/MPa	276	324.0	
CAI/MPa	196.5	181.6	
G_{IC}/J·m^{-2}			214

4 国外先进树脂基复合材料性能

国外结构用先进树脂基复合材料品种、牌号繁多，性能优异，可以满足航空、航天各方面需求，这里仅选取几种有代表性的，目前常用的树脂基复合材料以供参考。

高温固化环氧复合材料 T300/5208 和 AS4/3501 是早期开发应用的材料，基本数据全面，列为基准复合材料。

T300/913 和 T300/914C 是两个老树脂基复合材料，虽然已应用近 30 年，但在当代飞机上仍得到应用。

IM7/381 和 8552 树脂复合材料多用于直升机结构。

977 系列复合材料有的用于民机，有的用于军机。3900 系列复合材料在民机上应用较多。

双马来酰亚胺树脂复合材料多用于军机（战斗机）而聚酰亚胺树脂复合材料用于发动机结构。

几种国外碳纤维复合材料力学性能列于表 7.3-41，以供参考。

表 7.3-41 几种国外碳纤维复合材料力学性能

性 能	中温环氧树脂		高温环氧树脂							双马来酰亚胺树脂				聚酰亚胺树脂
	IM7/381	T300/913	T300/5208	AS4/3501	T300/914C	IM7/977-2	IM7/977-3	AS4/8552	IM7/8552	G30-600/5245C	IM7/5250-4	IM7/5260	G40-800/5260	IM7/PMR-15
X_t/MPa	2 468	1 540	1 496	1 165	1 673	2 863	2 510	2 200	2 721	2 314	2 250	2 691	2 932	2 458
E_{1t}/GPa	166	141	180	128	134	175	162	141	164	139	165	162	168	144
ν_{12}			0.28	0.3										
X_C/MPa	1 482		1 496	1 060	1 018	1 638	1 680	1 529	1 688	1 551	1 310	1 746	1 794	1 384
E_{1C}/GPa	148		158	128	101	159.6	154	128	149	137	159	152	152	143
Y_t/MPa	38	61	40.1	41	60.8	76.3	64.1	81	111	57	66	72	74	29
E_{2t}/GPa	8.83	8.6	10.3	11.0	9.6	7.7	8.34	9.6	11.7	7.9	9.7	9.7	9.0	8.6
Y_C/MPa		222	249	207					304	223				
E_{2C}/GPa		8.9	11.3	11.0					12.5	14.9				
S/MPa	128		67.2	69	99	110.6		127	120	115	81.4	110	108	

续表 7.3-41

性 能	中温环氧树脂		高温环氧树脂							双马来酰亚胺树脂				聚酰亚胺树脂
	IM7/381	T300/913	T300/5208	AS4/3501	T300/914C	IM7/977-2	IM7/977-3	AS4/8552	IM7/8552	G30-600 5245C	IM7/5250-4	IM7/5260	G40-800/5260	IM7/PMR-15
G_{12}/GPa	4.3		7.2	5.9	5.8	5.6	4.96			5.0	6.34	5.1		
σ_b^f/MPa	1 455	1 550					1 765	1 888	1 860		1 550	1 842	1 863	1 508
E^f/GPa		131					150	127	151			148	152	121
τ_b^i/MPa	92	98			94		127		137	107		159	166	104
σ_t^{OP}/MPa						504			428	434		490	518	
σ_C^{OP}/MPa						336	322			328		352	373	
CAI/MPa	234					280	193	220	213		213	352	406	
G_{IC}/J·m^{-2}	303						315					352		
G_{IIC}/J·m^{-2}							577					845		

注：913、5208、3501、914C 等树脂复合材料研究应用较早，故数据不全。

编写：杨乃宾（北京航空航天大学）

第4章 先进复合材料的新进展与发展方向

1 总趋势——降低成型工艺成本

纵观先进复合材料的研究和工程应用历程，性能优势和成本代价两个相关又相对的要素，自始至今都在影响着或左右着先进复合材料的进展。先进复合材料为了获得显著优异的性能，付出了昂贵的成本代价。因此，降低成本，实现最佳的性能价格比，成为20世纪80年代中期以来复合材料的发展方向，重点是探索低成本高性能的成型工艺技术，包括相应的专用树脂体系和设备，随着计算机技术在复合材料成型工艺过程控制和成型工艺模拟等方面的推广应用，复合材料成型工艺更加科学、合理，工艺试验工作量大幅度减少，带来了明显的成本下降。

先进复合材料低成本化新进展，归纳起来，主要表现在以下几个方面。

1）预成型件/液态成型技术开发和扩大应用，包括预成型件制备技术、液态成型专用树脂体和注射工艺过程数字模拟技术等研究内容进展。

2）低温、低压成型工艺技术的研究开发，重点是低温、低压成型专用树脂体系及其预浸料制备技术研究。

3）自动铺带和自动铺丝束实现纤维铺层自动化和复杂曲面的高精度、高质量纤维铺敷，以满足气动、隐身、结构等多项性能要求。美国辛辛那提机械公司还开发了 Acraplace 纤维铺放软件。

4）设计制造一体化软件开发。现代复合材料构件的设计制造中广泛采用数字化技术实现设计制造一体化，并开发了相应软件。如 Fiber SIM 软件（美国"复合材料设计公司"开发）可与 Catia、ProEnginer 和 Unigraphic 计算机辅助系统组成一套完整的复合材料零构件设计制造一体化设计软件系统。该系统可以自动进行设计、评估生产可行性、生成制造所需的信息文件、图标等。用于复合材料成型加工，有降低成本、缩短研制周期、节省材料的效果。该系统已用于 RAH-66 直升机整流罩、F-35 进气道、X-32 机翼蒙皮、EF-2000 前后机身壁板，Delta 火箭整流罩等构件设计，取得了30%以上的成本下降。

FiberSIM 的工作平台：

CATIA 环境：4.1 版或以上

IBMAIX 环境：3.2.5 版或以上

SGRIRIX 环境：6.3 版

Unigraphic：13 版或以上

5）成型工艺过程控制与成型工艺模拟（虚拟制造技术）。复合材料成型工艺过程控制与成型工艺模拟是近10多年复合材料的新方向，下面将列专节介绍。

大型制件整体共固化成型、泡沫夹层结构等共固化技术，不再多述。

2 先进复合材料成型工艺过程控制

先进复合材料成型工艺过程是复合材料的组分材料，在一定的成型工艺设备状态下，完成纤维排布铺放和基体树脂聚合固化，形成具有一定几何形状、尺寸和性能产品的过程。不同的成型工艺方法需要不同的成型工艺设备，适用一定的产品，有的成型工艺方法要求专用的设备和基体树脂。成型工艺过程控制主要是固化过程控制。

先进复合材料成型工艺特有制件（产品）成型与材料形成同时完成的特点，使成型工艺过程控制更加需要对设备状态和材料状态进行实时动态监控。成型工艺设备功能包括设备几何尺寸、工作温度和压力、升温速率以及其他技术条件（有的是设备所特有的）等，是设备本身固有的，只有设备改进和更换才能改变。而复合材料的材料性能，在成型工艺过程中随基体树脂聚合固化程度而不断变化，直至完全固化成为复合材料产品。

实现复合材料成型工艺过程实时控制的必要条件是工艺过程参数的可测性和可操作性，因此，先进复合材料成型工艺过程控制，目前主要是设备状态的实时控制，将设备状态参数变化控制在成型工艺要求的范围内，使树脂基体固化过程符合成型工艺要求，保证制件质量。

现将几种常用的复合材料成型工艺的简单功能模型列出，如图7.4-1～图7.4-4所示，以供成型工艺控制参考。

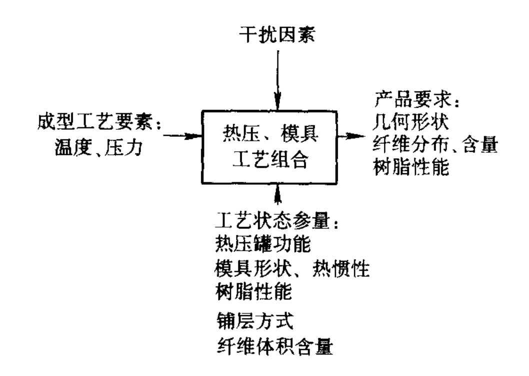


图7.4-1 热压罐成型工艺的简单功能模型示意图

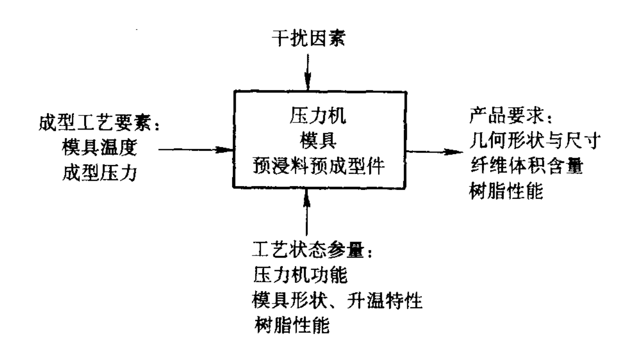


图7.4-2 模压成型工艺的简单功能模型示意图

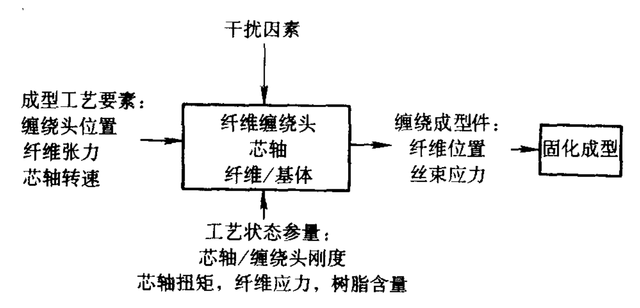


图7.4-3 纤维缠绕工艺的简单功能模型示意图

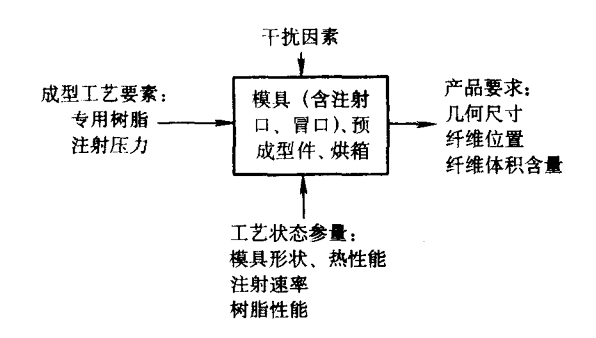


图 7.4-4 RTM 工艺的简单功能模型示意图

3 复合材料成型工艺模拟与优化（虚拟制造技术）

复合材料成型工艺模拟是在聚合物基复合材料基本物理和化学性能随聚合固化反应变化的数学模型微分方程组表达式基础上建立的成型工艺与制件（产品）系统的工程分析方法。复合材料成型工艺模拟可以用于工艺设计，指导模具设计和优化材料、工艺周期和产品特征，以减少工艺变动；也可以用于成型工艺过程输入变量和工艺变量的在线优化，为成型工艺人员神经网络提供训练，使关键的工艺变量可以快速在线优化。

聚合物基复合材料成型工艺模拟方案的各组成单元以框图形式给出，见图 7.4-5。

成型工艺设计（离线工艺参数优化）和成型工艺过程参数优化（在线工艺参数调控）是相关联的两大部分，核心是主工艺模型。主工艺模型由树脂聚合反映动力学、热传递、树脂流动（黏度）、孔隙等子模型组成。工艺和制件描述提供了求解的基本热、能量和动量方程所需的边界条件。主工艺模型与工艺和制件边界条件相结合组成了成型工艺模拟系统（图中的工艺模拟与优化），用于制件成型工艺设计与优化。

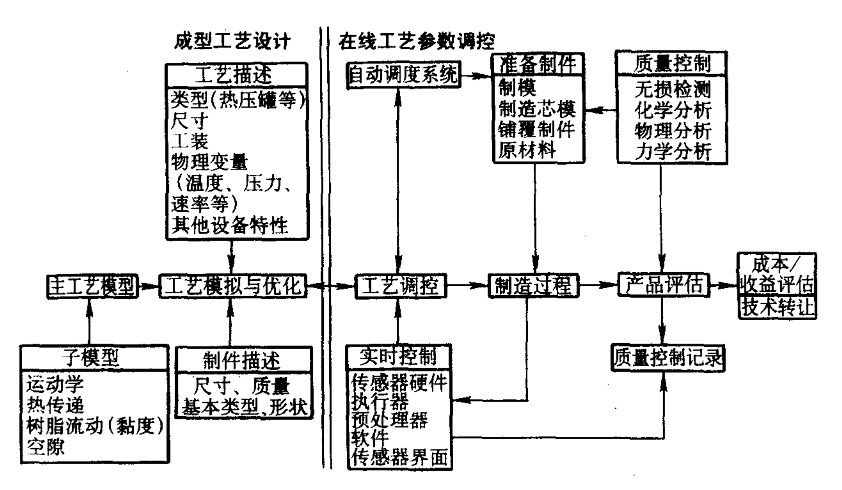


图 7.4-5 聚合物基复合材料成型工艺模拟方案框图

（若产品评估结果不符合设计要求时，将信息反馈给主工艺模型，重新进行工艺设计）

成型工艺过程参数优化（在线工艺参数优化）是成型工艺设计的逆问题，成型工艺模拟优化系统转化为成型工艺参数调控系统。成型工艺过程实时监控信息输入成型工艺参数调控系统，经处理后输入自动调控系统，从而达到修改工艺准备，改进成型工艺，得到优质制件。

目前，洛克希德马丁公司开发的 COBRA 软件（热压罐运作优化代码）能对复合材料的热压罐固化进行优化，已用于F-22、F-35 构件固化工艺。

需要指出，复合材料成型工艺模拟涉及到的化学反应常常是十分复杂的，黏度、孔隙、纤维体中树脂流动，传热和能量平衡，以及纤维体的渗透率。传质系数等模型的建立和表达十分困难，因此，复合材料成型工艺模拟虽已研究 20 余载，应用仍然十分有限。

编写：杨乃宾（北京航空航天大学）

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

第 5 章　先进复合材料的应用

先进复合材料是轻质高性能材料，但是，复合材料的成本，即由原材料、制造、检测、维护和修理等构成的全寿命费用太高，因此，先进复合材料结构首先应用于航空、航天飞行器、高速列车、赛车、赛艇等高成本投入、高性能要求的结构上。这里主要介绍在航空、航天飞行器上的应用。

1　在飞机结构上的应用

先进复合材料的研究开发源于飞机结构效率提高和性能改善需求，因而，其在飞机结构上的应用取得了显著的效益，并随着复合材料技术的日益成熟，还在不断扩大。20 世纪 90 年代研制的战斗机结构上复合材料的用量已占到结构重量的 24% ~ 30%，如表 7.5-1 和图 7.5-1 ~ 图 7.5-8 所示。充分体现复合材料特有的气动弹性剪裁特性，均质各向同性材料难以实现的前掠翼气动布局战斗机设计方案得以实现，前掠翼技术验证机美国 X-29（1984 年 12 月首飞）、俄罗斯苏-47（金雕，1997 年 9 月），如图 7.5-6 相继首飞成功。巨型隐身轰炸机 B-2，复合材料用量已达结构重量 37%，其机翼复合材料用量约达结构重量 60%，如图 7.5-7 所示，直升机旋翼系统桨叶已几乎全部复合材料化。直升机机体结构上复合材料用量已达到结构重量 50% 左右，甚至更高，如 RAH-66、虎、NH-90、EH101 等直升机。

各类无人机机体结构复合材料用量高达 70% ~ 80% 结构重量。

干线客机（运输类飞机）从减重、耐腐蚀、疲劳和可能降低成本考虑，积极、慎重地扩大复合材料结构应用，见表 7.5-1、图 7.5-8，标志着飞机复合材料结构技术发展已相当成熟。正在开发研制的大型客机波音 787、空中客车 A380，复合材料用量达到结构重量 23%，空中客车 A350 复合材料用量达到结构重量 37%，以求明显减重和提高承载能力。至于小型公务机和运动飞机，其主要结构均由复合材料制造，用量已达结构重量 70% 以上，故称全复合材料飞机，“星舟”（Star Ship）和“旅行者”号（Voyager）就是典型代表。

表 7.5-1　复合材料在飞机上的应用

机　种	复合材料种类	应用部位	减重/%
F-4	石墨/环氧	检验口	
F-111	玻璃/环氧和硼/环氧	壁板、整流罩	
F-14	硼/环氧	水平尾翼蒙皮、水平安定面抗扭盒	0.8
F-15	硼/环氧	水平尾翼蒙皮、垂尾蒙皮、减速板	1.6
幻影 F1	硼/环氧	水平尾翼蒙皮	
F-16	石墨/环氧	水平尾翼蒙皮、垂尾蒙皮、操纵面	
F-18	石墨/环氧（IM7/977-3，F-18/E/F）	机翼蒙皮、前缘延长部，后缘襟翼	12.1
	石墨/环氧	水平尾翼蒙皮、垂尾蒙皮、操纵面、口盖、减速板	
	石墨/环氧（石墨/双马，F/A-18E/F）	机身壁板/门	
AV8B	石墨/环氧	机翼蒙皮/抗扭盒梁、肋、水平尾翼蒙皮 前机身、操纵面、整流罩、 襟翼、副翼、起落架支座	26.3
	石墨/BMI	机翼后缘、襟翼下翼面	
B-1	石墨硼/环氧	水平尾翼结构、襟翼蒙皮、检查口	
	硼/环氧	襟翼滑轨	
	石墨/环氧（AS-1/3501-5A）	弹舱门	
	石墨/环氧 T300/5028	操纵面	
	石墨/环氧 T300/934	导弹发射装置	
F-22	碳/双马	蒙皮、进气道、框、隔框	
EF2000	碳/双马	机翼、中机身	
	碳/环氧	垂尾、鸭翼、前机身、起落架舱门、进气道	
A-6	IM6/3501-6	机翼（改装）	

续表 7.5-1

机　种	复合材料种类	应用部位	减重/%
美洲豹	石墨/环氧	机翼、方向舵	
狂风	石墨/环氧	尾翼蒙皮	
XF-2	碳/环氧	尾翼、机翼、起落架舱门	18
幻影 2000	石墨/环氧	襟翼、垂尾抗扭盒蒙皮	17
		方向舵、升降舵，副翼、电子舱起落架舱	
阵风	石墨/环氧	机翼、机身（50%）	24
		操纵面、起落架舱门、机翼	
JAS39	石墨/环氧	机翼	30
		垂尾、防翼、前机身、起落架舱门、进气道	
歼 XX	碳/双马	垂直安定面、方向舵、口盖	6
歼 XⅢ	碳/环氧	前机身、垂尾	2
强 5	碳/环氧	垂直安定面、前机身前段	>2
歼 X	碳/环氧	方向舵、减速板	≤1
CH53D	Kevlar49/环氧	机身蒙皮	15～20
	玻璃/环氧	机身框架	
	玻璃/环氧、铝层间混杂	后机身	14
	石墨玻璃/环氧	主旋翼	24
	玻璃/环氧	桨毂	
S-76	玻璃/Nomex 蜂窝	主旋翼	
	石墨/环氧	尾桨	
	Kevlar 玻璃/环氧	机身蒙皮	
	Kevlar/环氧	水平尾翼蒙皮	
	玻璃/环氧，Nomex 蜂窝	水平尾翼	
AH-64	碳/环氧	伸出舱、传动装置盖、垂尾前后缘	15
AH-Ⅰ	S 玻璃/环氧	旋翼蒙皮、主梁	
UH-6A	Kevlar49/环氧	机身蒙皮	
WG-13	石墨/环氧	轴	
Bo105	石墨/环氧	桨叶	
SA330	石墨玻璃/环氧，Nomex 蜂窝	桨叶	
RAH-66	S-2/IM7/PR500	旋翼	
EC120		旋翼、机身、垂尾、尾梁、水平安定面	

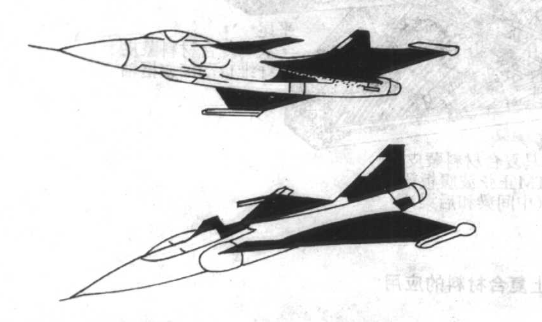


图 7.5-1　复合材料在 JAS39 上的应用（涂黑部位）

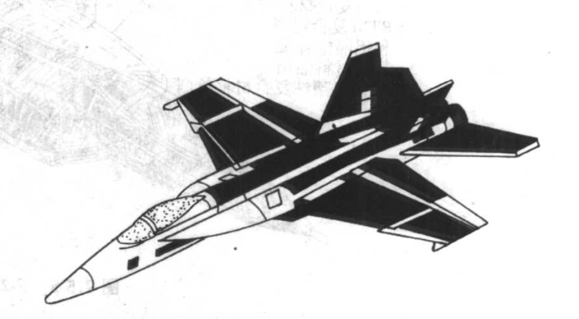


图 7.5-2　复合材料在 F/A-18E 上的应用（涂黑部位）

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

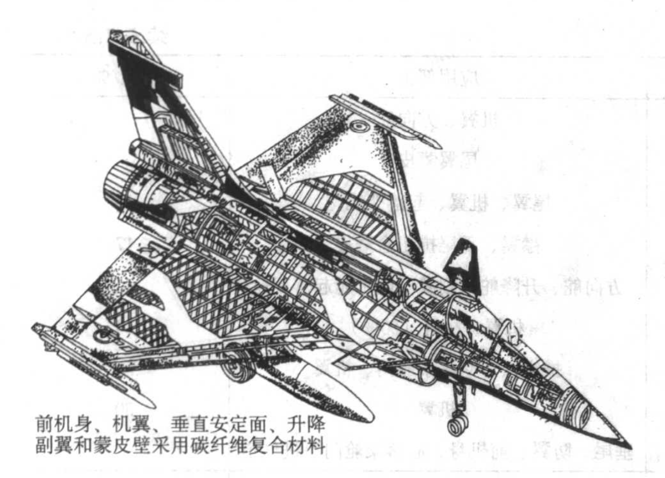


图 7.5-3 Rafale C 飞机结构示意图

需要说明，飞机结构上使用的复合材料仍然以碳/环氧复合材料为主，即使是战斗机结构也如此，能使用碳/环氧复合材料就不应使用双马复合材料。例如：F/A-18E/F 结构复合材料为 IMM/977-3（碳/环氧）；F-22 战斗机结构 IM7/977-3 等碳/环氧约占 50%，其余才为双马复合材料 IM7/5250-4。“太空船一号”（Space Ship One）结构为碳/环氧和陶瓷复合材料。

我国从 20 世纪 80 年代开始将复合材料应用技术研究列入重复发展领域。复合材料在飞机结构上的应用基本上实现了从次承力结构件到主承力结构件的转变。复合材料的垂直安定面、水平尾翼方向舵、前机身等构件已在多种型号飞机上使用，可以小批量生产。带整体油箱复合材料机翼等主承力结构已装机试飞成功，中机身翼身融合体已完成研制。总之，我国航空先进复合材料已进入实际应用阶段。

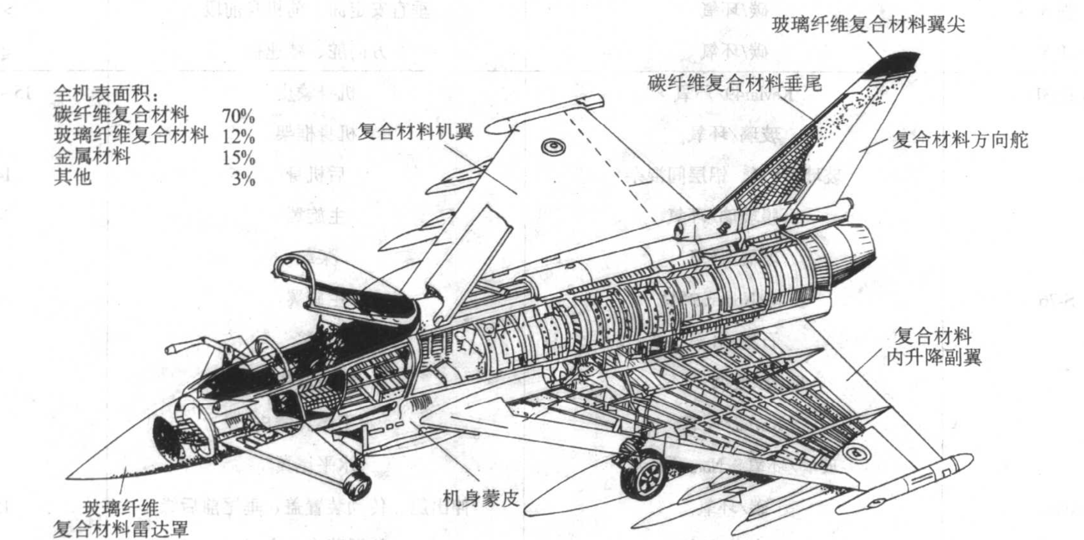


图 7.5-4 EF 2000 飞机结构示意图

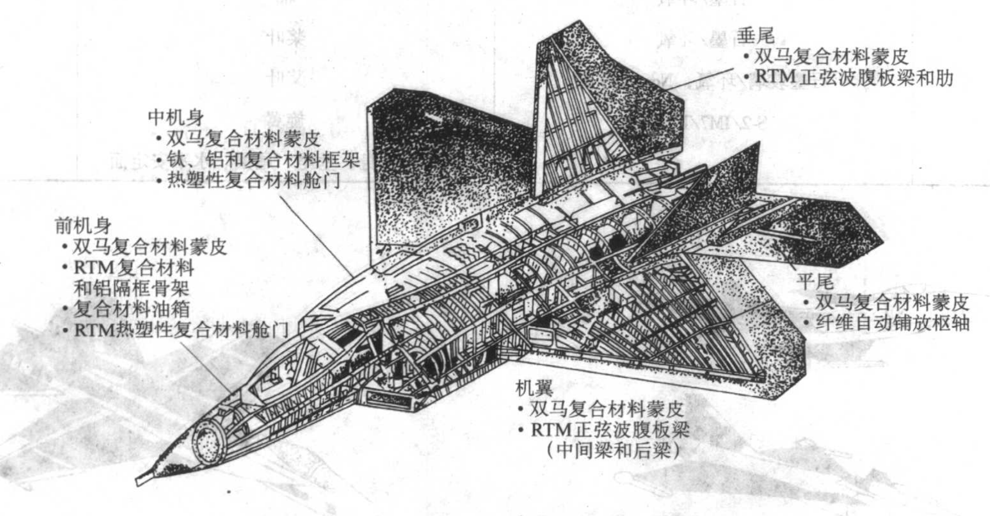


图 7.5-5 F-22 战斗机上复合材料的应用

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

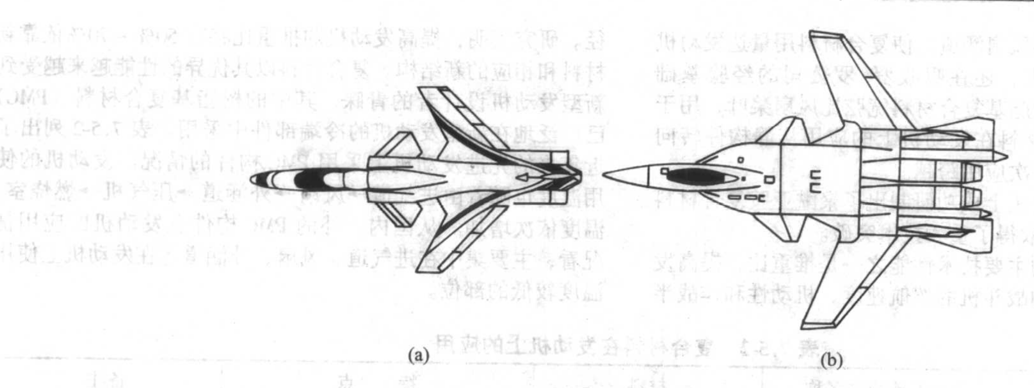


图 7.5-6　复合材料前掠翼验证机

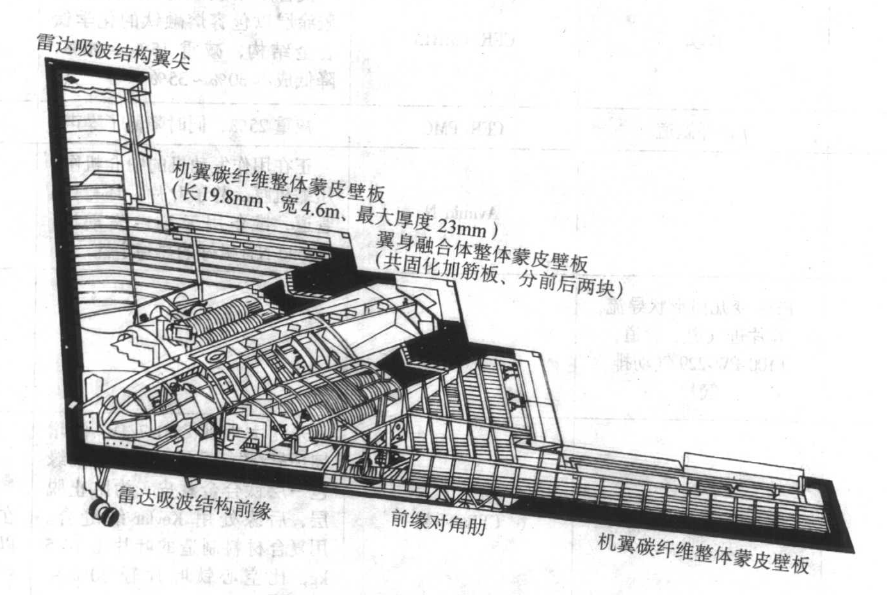


图 7.5-7　B-2 隐身飞机复合材料的应用

图 7.5-8　民航机波音 777 上复合材料的应用

2　在航空动力装置上的应用

先进复合材料在航空动力装置上的应用始于 20 世纪 70 年代初，以英国罗·罗公司、美国普·惠公司等航空发动机公司和美国和通用电气公司为代表。以普·惠公司为例。

1970 年批准 JT9D 涡轮发动机采用玻璃/环氧头锥；1981 年批准 JT9D-TR4 采用芳纶/环氧头锥，以进一步减重。此后，在 PW 系列发动机上积极采用复合材料，如 PW2037 和 PW4000（2 388 mm × 2 540 mm）的风扇机匣；PW4084/90/98 的风扇隔套的 RTM 碳/环氧零件；PW2000 和 PW4000 的风扇出口导流叶片的内外环；PW4056/4168/4084 风扇出口导流叶片；PW4168 采用了复合材料短舱（基本上为蜂窝夹层结构），其中有双马来酰亚胺复合材料整流罩和碳/环氧反推力装置等。目前，PW 系列发动机上用了大约 400 个复合材料件。

美国通用电气公司 20 世纪 80 年代在 F404 等发动机上使

用了聚酰亚胺复合材料风扇涵道，使复合材料用量达发动机结构重量15%。近年来，还在吸收罗·罗公司的经验基础上，开发成功了先进树脂基复合材料宽弦比风扇桨叶，用于GE90发动机，使复合材料在发动机上的应用从静构件转向承力的转动构件，是一次应用跨越。

我国目前已在发动机上成功研制出了聚酰亚胺复合材料风扇涵道（外涵道），取得了重大技术突破。

军用飞机发动机的主要技术性能之一是推重比，提高发动机的推重比可以增加战斗机的巡航速度、机动性和作战半径。研究表明，提高发动机的推重比将有50%～70%依靠新材料和相应的新结构。复合材料以其优异的性能越来越受到新型发动机设计者的青睐，其中的树脂基复合材料（PMC）已广泛地在新型发动机的冷端部件中采用。表7.5-2列出了近年来的先进发动机上采用PMC构件的情况。发动机的使用温度也随着由进气道→风扇→外涵道→压气机→燃烧室，温度依次增加。从国内、外的PMC构件在发动机的应用情况看，主要集中在进气道、风扇、外涵道等在发动机上使用温度较低的部位。

表7.5-2　复合材料在发动机上的应用

公司	发动机或部件名称	材料	特　点	备注
GE	F404	CFR/PMR15	代替原来敷以特殊的加氟橡胶涂层以包容熔融钛的化学钛合金结构，减重15%～20%，降低成本30%～35%	
RR	Tay外涵道	CFR/PMC	减重25%，同时降低了噪声	
杜邦公司		Avimid N	正在用作发动机的中介机匣、压缩机匣、静子叶片、环行件、管道，准备用于F119发动机，Avimid N有极好的热稳定性	
PW	F119变几何形状导流叶片进气道、管道；F100-PW-229气动排气片			
GE	GE90风扇叶片	CFR/环氧	采用大力神8551-7/IM7的增韧环氧/碳纤维复合材料，前缘包一层钛合金蒙皮，为防止脱层，后缘处用Kevlar线缝合。用复合材料制造的叶片重14.5kg，比空心钛叶片轻30%～40%	将叶尖线速度限制在355～365 m/min以下
GE	GE90风扇包容环	Kevlar/环氧	防止破损的叶片损坏飞机	
罗尔公司	CF6短舱核心部分整流罩	CFR/PMR-15	与用铝、钛合金制造的核心部分整流罩相比减重25%，其环境温度达到232～288℃，该结构将用于CF6的改型	
RR、GE、PW	风扇包容环（大型民用发动机）	环氧/Kevlar纤维带缠绕在铝机匣上	工作温度一般不超过130℃	
Textron Lycoming	T800附件齿轮箱盖	短纤维/PMR15模压	经15 min火焰考验无泄漏（1 093℃）	另外还试用过PEEK模压件代替滚珠保持架、铝合金油孔板、铝合金偏心环等
	ALF502防冰管等	CFR/PEEK模压		
	ALF502整流罩	CFR缠绕		
Snecma	M88外涵道	CFR/PMR15		
莱康明	T55 ACE进气道机匣	复合材料		
PW	SCFN轻型推力矢量/反向喷管	两个侧壁外表面分别采用PMR15和AFR700	将用于F119喷管和海空军用AFX中型先进攻击机等	

3　在固体火箭发动机上的应用

3.1　复合材料在固体火箭发动机壳体上的应用

复合材料在固体火箭发动机壳体上的应用，大概可以分为三代：20世纪60年代以玻璃/环氧复合材料为主，70年代的芳纶/环氧复合材料，到80年代则采用碳/环氧复合材料。复合材料在美国一些典型发动机上的应用，见表7.5-3。

表 7.5-3　复合材料在固体火箭发动机壳体上的应用

发动机名称		壳体材料	直径/m	长度/m	研制时间/年
北极星 A2	第二级	E 玻璃纤维/环氧	1.37	2.14	1958～1960
北极星 A3	第一级	S-994 玻璃纤维/环氧	1.37	4.60	1960～1964
	第二级	S-994 玻璃纤维/环氧	1.37	2.26	
民兵Ⅱ	第三级	S-994 玻璃纤维/环氧	0.95	2.29	1962～1965
民兵Ⅲ	第三级	S-994 玻璃纤维/环氧	1.32	2.35	1966～1970
海　神 C3	第一级	S-901 玻璃纤维/环氧	1.88	4.77	1966～1971
	第二级	S-901 玻璃纤维/环氧	1.88	2.48	
三叉戟Ⅰ（C4）	第一级	Kevlar-49 芳纶纤维/环氧	1.88	4.72	1971～1979
	第二级	Kevlar-49 芳纶纤维/环氧	1.88	2.50	
	第三级	Kevlar-49 芳纶纤维/环氧	0.77	3.10	
MX	第一级	Kevlar-49 芳纶纤维/环氧	2.34	8.34	1979～1986
	第二级	Kevlar-49 芳纶纤维/环氧	2.34	5.598	
	第三级	Kevlar-49 芳纶纤维/环氧	2.34	2.33	
三叉戟Ⅱ（D5）	第一级	IM-7 碳纤维/环氧	2.11	7.11	1980～1989
	第二级	IM-7 碳纤维/环氧	2.11	2.87	
	第三级	Kevlar-49 芳纶纤维/环氧	0.813	3.277	
侏儒	第一级	IM-7 碳纤维/环氧	1.168	5.08	1984～1995
	第二级	IM-7 碳纤维/环氧	1.168	2.74	
	第三级	IM-7 碳纤维/环氧	1.168	1.83	

前苏联的 APMOC 芳纶强度达 4 900 MPa，模量达 145 GPa，分别比美国的 Kevlar-49 纤维高出 35%和 21%。这种纤维的密度只有 1.45 g/cm³，比强度比 IM-7 碳纤维（强度为5 300 MPa，密度为 1.77 g/cm³）还要高出 12%。所以前苏联的 SS-24 和 SS-25 导弹各级发动机壳体均用 APMOC 芳纶/环氧复合材料制作，也达到了美国第三代壳体复合材料的水平。

3.2　复合材料在固体火箭发动机喷管上的应用

早期研制的固体火箭发动机喷管是用合金钢制造的，一般在其内表面喷涂一层氧化锆之类的隔热涂层。随着推进剂能量提高、燃气温度增加和工作时间的增长，喷管工作环境更加恶劣，尤其是喉部需承受高温、高压、高速、带凝聚相粒子的燃气机械冲刷、化学侵蚀和热冲击（热振），因而喷管的喉部、收敛段（入口段）和扩张段（出口锥）逐步采用石墨和各种复合材料制造。外壳和连接件的材料也由金属发展到纤维缠绕复合材料、陶瓷复合材料。

喉衬材料的演变，经历了氧化物陶瓷、高强高密石墨、热解石墨、难熔金属和多孔钨渗银（铜），直到现在普遍采用的多维编织碳-碳材料。

收敛段、扩张段和背壁绝热件一般都采用绝热烧蚀材料，如高硅氧-酚醛的模压件或布带缠绕件。碳-酚醛材料在大型发动机中得到普遍应用，一般用在收敛段上的密度为 1.45 g/cm³，而用在扩散段上的密度为 1.0 g/cm³。

例如，海神 C3 导弹发动机喷管的喉衬采用石墨/酚醛复合材料，扩张段采用碳/酚醛作为防热层；三叉戟Ⅰ（C4）导弹的喷管喉衬为热解石墨，扩张段用碳/环氧作为外结构层，内绝热层为碳/酚醛材料；三叉戟Ⅱ（D5）导弹的喷管喉衬采用三向碳/碳材料，扩张段为碳/酚醛材料，第二级发动机的延伸喷管出口锥为碳/碳复合材料；MX 导弹发动机喷管的喉衬采用三向碳/碳材料，第二级喷管的收敛段和喉衬是一个整体的三向碳/碳编织件，由覆以碳/酚醛绝热层的钢结构件支撑，扩张段内层为碳/酚醛带缠绕而成，第三级喷管外壳为铝合金，收敛段和扩张段均用预浸渍石墨/酚醛布带制成绝热层，喷管延伸锥亦采用三向碳/碳材料。

目前，美国用 IM-7 碳纤维/环氧复合材料绕制了直径为 3.2 m 的固体发动机壳体，其喷管喉径已接近 1 m，与此相应，多向编织的喉衬外径有 1.5 m，高约 1.2 m；碳/酚醛布带缠绕的喷管扩张段出口直径接近 3 m；俄罗斯为潜地导弹发动机喷管的延伸锥制造出直径 2.5 m 的薄壁碳/碳件。标志着应用于发动机的复合材料和工艺已经发展到相当高的水平。

3.3　固体火箭发动机的全复合材料化

随着导弹及复合材料技术的进步，复合材料在整个固体火箭发动机质量中所占的比例越来越大。例如，美国飞马座火箭的三级固体火箭发动机采用的复合材料已占其构件质量的 94%。

多向编织的高强高密度碳/碳材料，具有耐高温、抗烧蚀等特点，可作为防热和结构一体化材料。用其制成全碳-碳喷管代替传统的多段多层多种材料的积木式喷管，可简化喷管结构，提高可靠性，并使喷管质量减轻 30%～60%。

全碳/碳喷管的出现，使整个喷管都处于高温工作环境，喷管与复合材料壳体之间原用金属和碳/酚醛绝热材料组成的连接件，已不适应如此高温的工作环境。为此，研制了热结构复合材料连接件（简称 TLC）。TLC 由内外两个环状体组成，外环是壳体后极孔接头，内环是喷管结构的一部分，内外环通过螺纹连接，将喷管和壳体连接在一起。作为壳体接头的外环，采用六向编织的氧化铝纤维-碳复合材料；内环也是碳基复合材料，但它是一种梯度功能复合材料，其编织体内层用 T300 碳纤维，外层用氧化铝纤维六向编织而成。TLC 的出现，使固体火箭发动机的全复合材料化成为可能。

大量采用先进复合材料的固体火箭发动机，在导弹和宇航上得到了越来越广泛的应用。

4　在人造卫星和太空站上的应用

4.1　人造卫星上的应用

人造地球卫星要经历发射、轨道运行，如果回收，还要再入大气层。发射时，卫星受到很大的加速度过载和强烈的振动，因此要求材料具有足够的强度。为了避免卫星和发射系统产生共振，要求卫星结构具有足够的刚度。在轨道运行中卫星处于高低温交变的环境中，卫星的某些部件，如抛物面天线等尺寸精度要求很高，必须有尽可能小的线胀系数。而展开式结构（如太阳电池阵基板）也要有足够的刚度，以免在轨道运行过程中对卫星的姿态控制不利。此外，还要求卫星结构材料在高真空及粒子、紫外辐射下具有足够的稳定性。返回式卫星再入大气层时，处于气动热环境中，必须进行防热。卫星结构的减重比飞机和其他航天器更重要。归纳起来，人造卫星对材料的要求是比强度、比模量高、线胀系数小、尺寸稳定性好，在各种空间环境因素作用下性能稳定。

从以上简单的分析可以看出，先进复合材料（Advanced Composite Materials，ACM）的特点与人造卫星对结构材料的要求正好相符，所以 ACM 在卫星结构中应用颇广，而且不限于结构方面的应用，返回式卫星防热层也采用了酚醛基复合材料。按在卫星上的应用部位、结构形式和性能要求分述如下。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

4.1.1 卫星本体结构

碳-环氧树脂的比模量高，适于用作卫星结构的本体材料。如日本ETS-1卫星壳体内部主要由M40碳纤维复合材料制成的ϕ0.5 m的推力筒、设备架、8根设备架支杆和一分隔环组成。推力筒是主承载部件，用以支撑设备架和太阳电池阵和设备架上固定的各种仪器设备。分隔环为提供卫星与火箭固定装置的交接面。

国际通讯卫星V的中心推力筒由圆筒壳和锥壳组成。壳体由铝蜂窝和石墨-环氧树脂面板的夹层结构构成。蒙皮用T300布和高模量单向带复合材料制成，其他部件也多用石墨-环氧树脂制成。

卫星结构设计的基本原则是在临界荷载下，避免永久变形和过大的变形，其变形不致妨碍各部件之间正常工作；极限载荷下，不能有断裂和其他形式的破坏。随卫星尺寸和有效载荷的日益增加，卫星结构质量占整星质量的比例日益减小，由过去的13%～20%向10%以下发展，因此卫星结构大量采用先进复合材料。

4.1.2 天线结构

在卫星结构上最早应用ACM的是应用技术卫星，ATS-F上的天线支撑桁架由8根高模量的石墨-环氧树脂构成，最外层为S玻璃-环氧树脂环向层，用以提供横向强度和抗冲击性能，并满足横向热膨胀要求。用石墨-环氧树脂桁架比铝合金减重50%。此外，ACM还广泛用于各种航天器及卫星天线反射器等零件，见表7.5-4。随卫星技术的发展，天线尺寸愈来愈大，对尺寸精度要求愈来愈高。为了保证空间温度交变条件下的结构尺寸稳定，必须采用线胀系数小的材料。碳纤维轴向线胀系数为负值，而径向为正值，适当的铺层设计可获得接近零膨胀的ACM。也可利用石墨纤维与Kevlar混杂达到此目的。卫星上的天线为卫星的耳目，为了提高信号收发效率，减少信号损失，对卫星运行过程中支撑天线构件的尺寸稳定性同样提出了严格的要求，为此也多采用碳/环氧树脂管材。为减少漏热，可透过电磁波，也用Kevlar/环氧树脂。ACM支撑结构较原金属结构减重约60%。

表7.5-4 航天器天线用ACM

航天器（卫星）名称	部件名称	材 料
“海盗号”火星轨道器旅行者天线	高增益天线反射器（ϕ3.7 m天线反射器）	GY-70石墨-934环氧树脂；GY-70石墨-934环氧树脂；铝蜂窝芯
美国国防气象卫星	精密天线反射器	GY-70石墨-环氧树脂
ERS-1卫星	大型可展开式天线	石墨-环氧树脂
RCA通讯卫星	整体或单壳反射器	石墨-Kevlar-环氧树脂蒙皮 Kevlar-环氧树脂蜂窝芯
国际通讯卫星V	天线、馈源、波导天线支架多路调制器、太阳阵（其上有4 000多个大小零件用CM制造）	GY-70-Kevlar-环氧树脂蒙皮，T300-环氧树脂、Kevlar-环氧树脂芯
美国技术卫星F和G型	反射器桁架管	GY-70石墨-环氧树脂
印度INSAT-1通讯系统	天线反射器	石墨-环氧树脂
空间飞行器	聚焦型可展开式抛物面天线	石墨-铝合金复合材料

4.1.3 太阳电池阵结构

太阳电池阵是人造卫星长期运行不可缺少的能源，随卫星技术的发展，卫星上仪器设备需要的功率越来越大，因此近年卫星采用空中展开式大型太阳电池阵，要求材料有高比模、低热变形，所以碳-环氧树脂是较适宜的。如法国MBB公司已研制了两种太阳电池阵结构。一种是刚性太阳电池阵，由碳/环氧树脂面板、方形薄壁梁和铝蜂窝构成。由几块这样的夹层板铰接而成，发射时折叠，在空中展开，已用于轨道试验卫星，面积为11.4 m^2；国际通讯卫星V号的太阳电池阵面积为18.12 m^2。另一种是半刚性太阳电池阵，用碳-环氧树脂制成薄壁方形管材的框架，其上加预张紧的柔性薄膜支承太阳电池，此结构面密度较低。

我国第二代气象卫星是自旋稳定同步卫星，其太阳电池壳既是卫星结构本体，又是太阳电池阵硅片的载体，是一个大、轻型蜂窝夹层结构，ϕ2.1 m、高0.72 m，外面板是环氧酚醛基玻璃钢，内面板为LF2Y铝合金，芯材是耐久性铝蜂窝芯子。此外，我国自20世纪60年代末，先后研制出夹层结构仪器舱门盖、太阳电池壳、太阳屏、仪器安装板、抛物面天线及其支撑结构、卫星接口支架、井字梁以及多折式叠式碳纤维刚性太阳电翼等。

在卫星结构材料应用中，玻璃钢比模量低，不宜作主结构材料，硼纤维复合材料虽有高比模，但制造工艺复杂、价昂。Kevlar复合材料比强度高，热膨胀低。在卫星结构中有一定实用价值，但其比模量低、压缩强度低，使其应用受到限制。SiC-金属宜用于高温结构，但距实用还有距离。总之，今后一定时期内，卫星结构的主要材料还应是高模量石墨纤维的聚合物基复合材料。

4.2 太空站上的应用

太空站（或称空间站）的地球轨道高度一般在240～450 km，处于微重力、高真空和温度交变的空间环境，遭受太阳射线、原子氧等侵蚀以及微流星和空间碎片的碰撞。大型永久性载人空间站规模庞大、结构复杂、工作寿命长（15～30年），要经受较其他航天器更长时间的空间环境考验。太空站应能支承、固定其他辅助系统，如太阳能帆板、散热器、各种舱室和一个刚性大平台。结构复杂和长寿命是太空站区别于其他航天器的主要特点，对结构刚度，尺寸稳定性，在空间可展开性、积木化快速组装和可修复性以及对空间环境的适应性和耐久性等提出了苛刻要求。要满足结构的这些要求，材料除应有高比模、高比强、低热膨胀外，对某些部件材料还可能要求良导热性、耐火性，真空放气少，耐原子氧、抗碎片击穿和耐高能电磁波及粒子辐射。聚合物基复合材料并不能胜任所有这些要求，只能用于太空站的某些部件。如太阳电磁波辐射中，可见光、红外辐射虽能影响太空站表面温度，但一般不会损害材料。紫外线的光量子足以破坏基体化学键而导致材料性下降，但紫外线穿透力小，只对薄膜高聚物有较大影响。而γ和X射线剂量达到10^4 Gy（戈瑞）以上时，环氧树脂的T_g下降，见表7.5-5。所以工作舱（压力舱、居住舱或密封舱）由于又有密封要求，必须用铝合金。但是，随着实验型太空站向大型永久性载人太空站发展，太空站构件从地面到近地轨道运输，在太空进行组装已成为建造太空站的主要动向。随大构件增多，空间站所用金属材料将减少，石墨-环氧树脂等先进复合材料将逐渐获得广泛应用。

“和平”号太空站大型桁架天线（EAR）是由碳纤维复合材料管和轻合金铰链构成，它折叠后尺寸为0.6 m×0.6 m×1.0 m，展开为3.8 m×3.6 m。

表 7.5-5　辐照后石墨-环氧树脂的 T_g

总剂量 $/10^{-2}$Gy	玻璃化转变温度/℃			
	室温与大气连通	室温真空	100℃与大气连通	100℃真空
0	260			
4.4×10^7	231	230	236	235
8.8×10^7	230	230	239	230
1.4×10^8	234	235	240	238
3.2×10^8	225		238	237

美国“自由”号永久性载人太空站结构将由航天飞机分15次飞行送入轨道，由宇航员在太空组装。支承各舱段和太阳电池阵的大桁架由许多管材构成，要求刚性好、重量轻、尺寸稳定、耐久性好。用石墨-环氧树脂代替铝，不但可减重50%以上，而且热应力和热变形小。“自由”号上的太阳电池帆板、太阳能收集器以及其他桁架组件的辅助结构也将采用石墨/环氧。为防止原子氧侵蚀和重复热循环产生微裂纹的影响，用0.05 mm厚的铝箔缠绕。

石墨/环氧作为面板的蜂窝夹层结构是“自由”号太空站太阳能聚光镜基板的理想结构，为获得好的光学性能，在基板上离子溅射一层二氧化硅保护层和金属材料反射层。

空间平台材料应刚度好、重量轻、线胀系数小，石墨-铝金属基复合材料和高模量石墨/环氧是理想材料，特别前者空间稳定性好。

美国空间站机器人采用高强碳纤维复合材料或钛合金作结构材料。日本空间实验室的机械臂采用高模量石墨/环氧和 Nomex 蜂窝结构，外用 Kevlar/环氧缠绕。

编写：杨乃宾（北京航空航天大学）

参 考 文 献

1 赵渠森主编．先进复合材料手册．北京：机械工业出版社，2003
2 Timothy G. Gutowski，Advanced Composites Manufacturing，A Wiley-Interscience Publication、John Wiley & Sons. Inc. 1997
3 姜作义，张和善编著．纤维-树脂复合材料技术与应用．北京：中国标准出版社，1990
4 张玉龙主编．先进复合材料制造技术手册．北京：机械工业出版社，2003
5 沃丁柱主编．复合材料大全．北京：化学工业出版社，2000
6 沈真主编．中国航空研究院编著．复合材料结构设计手册．北京：航空工业出版社，2001
7 中国航空材料手册编辑委员会编．中国航空材料手册：第6卷，复合材料胶粘剂．2版．北京：中国标准出版社，2002
8 陈祥宝主编．聚合物基复合材料手册．北京：化学工业出版社，2004
9 Michael C. Y. Niu. Composite Airframe Structures. Conmilit Press LTD June，1992
10 杨乃宾，章怡宁．复合材料飞机结构设计．北京：航空工业出版社，2002

中 国 材 料 工 程 大 典

CHINA MATERIALS ENGINEERING CANON

第10卷 复 合 材 料 工 程

第

篇

热塑性聚合物基复合材料

主 编 傅绍云

编 写 傅绍云

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会

中国材料研究学会

中国材料工程大典编委会

第1章 概 述

热塑性聚合物基复合材料顾名思义就是其中的基体是热塑性树脂，该类复合材料是由热塑性树脂基体、增强相以及一些助剂组成。热塑性树脂是指具有线型或分枝型结构的有机高分子化合物。这一类树脂的特点是遇热软化或熔融而处于可塑状态，冷却后又变硬，而且这一过程可以反复进行，所以易于回收再利用。但这类塑料有其不足之处，如强度、硬度、耐热性和尺寸精度较低，线胀系数较大，力学性能受温度的影响较大等。所以在相当长的一个时期内，人们认为热塑性树脂在力学性能、使用温度和老化性能等方面不及热固性树脂，从而热塑性树脂材料一直没有受到应有的重视。

为了弥补热塑性树脂基体在力学和热学性能上的缺点，往往采用在这些性能方面优异的增强相来增强，从而获得性能优异的热塑性聚合物基复合材料。增强相可以是纤维、晶须、颗粒和纳米填料或它们的混杂组合物等，因而复合材料的形态可以是连续纤维、非连续长纤和短纤、晶须增强、颗粒填充和纳米改性热塑性聚合物基复合材料等。

在本篇中将主要介绍纤维增强复合材料，对于晶须和颗粒增强复合材料将不做重点介绍，对于纳米增强热塑性聚合物基复合材料将在最后一章关于热塑性树脂基复合材料的新进展中给予简要介绍。

1 热塑性与热固性树脂基体材料的对比

基体材料对聚合物基复合材料的制备技术和性能都有重大影响。因此，这里先对热塑性和热固性树脂基体材料进行一个简单的对比（见表8.1-1）。热塑性树脂由线型分子构成，这些分子或者紧紧地聚集在一起或者互相缠绕。当热塑性树脂被加热时，使分子聚集的各种作用力变弱，材料开始软化并最终成为黏弹性液体。当对这种黏弹性液体降温时，其黏度增大并固化。这种软化/熔融和硬化/降温循环理论上可以无限次重复发生。实际应用中，在材料被氧化和剪切力损害和/或者降低交联度以前，热塑性塑料材料只可以有限地发生这种转变过程。另一方面，在加工过程中，热固性树脂材料经历化学反应并且邻近的支链通过共价键结合在一起，因此再次受热时不能软化。简单的加热和降温循环不能使这些材料再加工。因此，一旦热固性树脂材料被加工成型后，就不能再加工以改正加工缺陷。

表8.1-1 热塑性树脂与热固性树脂基体材料的对比

性 能	热塑性基体	热固性基体
质量	+	+
材料成本	+	+
进一步降低加工成本的潜力	+	-
化学简易性	+	-
熔融态流动性	-	+
预浸滞粘接性和抗皱性	-	+
加工温度低	-	+
加工压力低	-	+
加工循环时间短	+	-
低的固化收缩率	+	-
质量控制数据库	-	+
力学性能数据库	-	+
传递纤维性能的能力	+	+
抗溶剂性	-	+
抗腐蚀性	+	+
弹性	-	+
断裂韧性	+	-
抗老化性	-	+
界面粘接	-	+
低热膨胀	-	+
制造成本	+	-

注："+"表示具有优点，"-"表示不具有优点。

聚合物树脂是一种高分子聚合物。高分子聚合物通常具有几万、几十万甚至几百万的分子质量。它是由千百万个原子彼此以共价键（少数聚合物以离子键）连接而成。一般来说，热塑性塑料有较高的分子质量和较大的熔体黏滞度，所以当其应用于制备相应的复合材料时，制备温度远远高于其玻璃转化温度。相比之下，大多数环氧类热固性树脂相应的复合材料的制备温度则较低。制备热塑性复合材料时，为了得到好的复合效果和好的纤维润渍，常常需要熔体黏滞度较低，这就要求较高的热塑性复合材料加工温度。

2 典型基体材料

迄今，几乎所有的热塑性树脂皆可用玻璃纤维或其他纤维增强。在讨论热塑性复合材料之前，对热塑性树脂基体材料进行一些必要的了解是应该的。下面对应用广泛的各种热塑性树脂材料逐一给予简单介绍。

（1）聚烯烃

聚烯烃树脂是一类发展最快、品种最多、产量最大的热塑性树脂，主要品种有聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等。

1）聚氯乙烯 聚氯乙烯(PVC)在工业上是由氯乙烯通过游离基型加聚反应而得。工业聚氯乙烯树脂主要是无定形结构。硬质聚氯乙烯（未添加增塑剂）具有良好的力学性能、耐候性和耐燃性，可以单独用作结构材料。硬质聚氯乙烯可用增强材料（如玻璃纤维）进行增强，增强后聚氯乙烯强度与刚度可增加数倍。聚氯乙烯有较高的化学稳定性。除了浓度超过90%的浓硫酸和50%以上的浓硝酸以外，聚氯乙烯耐酸、碱的性能良好，并耐大多数油类、脂肪和醇类的侵蚀，但不耐芳烃类、酮类、酯类的侵蚀。环己酮、四氢呋喃、二氯乙烷和硝基苯则是它的溶剂。PVC复合材料的加工温度范围很窄，需要小心操作以避免热降解。聚氯乙烯在室温下是稳定的，但温度超过100℃时释放出氯化氢，使聚合物颜色变深，为了改善其热稳定性，在进一步加工过程中需要加入稳定剂。

2）聚乙烯 聚乙烯(PE)是聚烯烃树脂中发展最为迅速的一种树脂，制造方法有高压法、中压法、低压法等。聚乙烯的分子结构简单，具有良好的结晶性。低压法聚乙烯软化点在120℃以上，使用温度可达80~100℃，但此时不能承受载荷。其耐寒性和摩擦性能良好，化学稳定性高。吸水性极小，并且有突出的电绝缘性能和良好的耐辐射性。其缺点是力学强度不高，热变形温度很低，故不能承受较高的载荷。用玻璃纤维增强聚乙烯可使力学性能和热性能有很大提高，通常用20%~30%质量分数的玻璃纤维增强聚乙烯。聚乙烯的相对密度从0.917~0.965不等，但是纤维增强复合材料却

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

常常用高密度聚乙烯(HDPE)作为主要的树脂基体。HDPE为高度线型的结晶聚合物，而低、中密度的聚乙烯(LDPE、MPDE)支链较多，结晶度较低。聚乙烯能以均聚物的形式存在，也能以共聚物的形式存在。HDPE在耐化学腐蚀、综合力学性能以及低成本方面都显示出优越性。而在大多数的应用中往往选用聚丙烯而不是HDPE，这是因为聚丙烯除了具有HDPE几乎所有的优异性能外，还具有更好的耐热性。

3）聚丙烯　聚丙烯(PP)的特点是结晶度很高，相对密度小（约为0.90～0.91），熔点在170～175℃范围内，相对分子质量一般在15～70万之间，与其他聚烯烃相比，聚丙烯相对分子质量的分布较宽。聚丙烯的强度和刚性均超过聚乙烯，尤其具有突出的耐弯曲疲劳性能。缺点是蠕变比聚酰胺和聚氯乙烯要大得多。耐热性较好，热变形温度为90～105℃。聚丙烯为非极性高聚物，有优良的电绝缘性能，更兼有优良的耐热性。此外，它还有良好的化学稳定性，聚丙烯几乎不吸水，除对强氧化性的酸（发烟硫酸、发烟硝酸）外，几乎都很稳定，耐碱性也很突出。由于聚丙烯大分子链中的碳原子对氧的侵蚀非常敏感，在光、热和空气中氧的作用下容易老化，一般常将抗氧剂与紫外光稳定剂并用使之起到协同效应作用，以抑制老化过程。用玻璃纤维增强的聚丙烯，其力学性能有很大的提高，热变形温度、尺寸稳定性及低温冲击性能和老化性能亦有所提高。

聚丙烯(PP)具有耐化学腐蚀性、耐热性、低密度、低成本等优良的综合性能。通过聚丙烯的共聚（聚合过程中加入少量乙烯）可以提高韧性，但同时降低了刚度和耐热性。然而，作为复合材料的树脂基体，聚丙烯共聚物更受欢迎。虽然没有被列为“工程塑料”，但是在许多低应力的应用中，增强PP复合材料比那些使用较昂贵基体树脂的复合材料更具有竞争力。

4）聚苯乙烯　聚苯乙烯(PS)的相对密度为1.05～1.07，是一种无定形玻璃态聚合物，它具有刚性分子链，易于加工而且成本较低，玻璃化温度为80℃左右，最高使用温度仅为60～75℃。聚苯乙烯具有优良的电性能，有很高的体积电阻、表面电阻和极低的介电损耗，且这些性能随温度、湿度仅有微小的变化。它的吸水性极小，可以耐多种矿物油、有机酸、低级醇和脂肪烃。但受多种芳烃和氯代烃类的浸蚀而溶胀或溶解。聚苯乙烯具有良好的透明性，其透明度可达88%～92%。由于分子中含有苯环，可使α位的C－H键活化而容易氧化，长时间在空气中会老化而产生龟裂。聚苯乙烯(PS)溶于大多数溶剂，耐热性低，且很脆。用顺丁橡胶改性可以提高其韧性。但若作为复合材料的树脂基体一般说来不是很经济。加入适当的添加剂可以使PS具有阻燃性，而且表现出良好的介电性。当仅仅要求制品在室温下具有一定尺寸稳定性和硬度时，PS复合材料应在考虑之列。聚苯乙烯用玻璃纤维增强后，最突出的性能改善是提高低温冲击韧性。

(2) 聚酰胺树脂

聚酰胺（PA）商品名又称尼龙(Nylon)或锦纶。聚酰胺是主链上含有许多重复酰胺基团的一大类线型聚合物，品种很多。通常由ω－氨基酸或内酰胺开环聚合而得，或由二元酸和二元胺经缩聚反应而得。聚酰胺分子链中的酰胺基材可以相互作用形成氢键，使聚合物有较高的结晶度和熔点。各种聚酰胺的熔点随高分子主链上酰胺基团的浓度和间距而变化，熔点相差较大，约在140～280℃之间。聚酰胺的熔点虽较高，但其热变形温度都较低，长期使用温度低于80℃。然而，聚酰胺树脂用玻璃纤维增强后其热变形温度会明显提高，线胀系数也会降低很多。聚酰胺或尼龙可分为两种主要类型——尼龙6和尼龙66，以及许多特殊类型如46、610、612、1212、11和12。这些特殊尼龙由于在亲水氨基间存在憎水性的高级烷基链，因而与尼龙6或66相比不易吸湿。尼龙具有摩擦因数低、介电性好、抗疲劳性能优异等特点。

因聚酰胺分子中含有的酰胺基团极性大，故吸水率较高，电绝缘性能较差。当采用玻璃纤维增强后，虽不能保证明显降低吸湿性，但可以明显改善使用性能。弹性模量的增加和蠕变性能的改善，能大大提高聚酰胺吸湿时的尺寸稳定性。聚酰胺对大多数化学试剂具有良好的稳定性，耐油性较好（如植物油、动物油及矿物油），对碱的稳定性亦较好，但不耐极性溶剂，如苯酚、甲酚等。尼龙具有良好的加工性能，与增强成分和填料间具有极好的黏附作用，因此在尼龙基体中可以添加高含量的改性剂并制得复合材料。经过适当改性，还可以得到阻燃性良好的尼龙材料。

(3) 氟树脂

氟聚合物是半晶态材料中的一大类，具有极好的化学惰性、耐高温性及低摩擦性。在比较宽的温度和电频率范围内，具有优异的介电性；而且，所有氟聚合物都具有自阻燃性。不过，它们的力学性能较低，成本较高，且加工难度大，因此应用受到了限制。商业上使用最多的氟树脂是聚四氟乙烯(PTFE)，它具有极高的相对分子质量，加热时也很难流动。PTFE必须通过冷成形方法进行加工，然后在烘箱中加热至凝胶点以上，该过程与粉末金属的烧结方法相似。也可以采用柱塞式挤压成形技术进行加工，这种技术不需要材料发生流动。虽然PTFE废料可以进行再加工，但每一次热处理都会使聚合物的相对分子质量下降，从而导致力学强度性能下降30%或更多。与纯PTFE复合材料相比，玻璃纤维增强再生PTFE复合材料的性能也相应降低。主要品种有聚四氟乙烯、聚三氟氯乙烯、聚偏氟乙烯和聚氟乙烯等。根据加工性和成本的不同，这些材料表现出不同的耐热性。

聚四氟乙烯能在－250～260℃长期连续使用，它不溶解或溶胀于任何已知的溶剂，即使在高温下，王水对它也不起作用。它还具有极低的静摩擦因数以及优异的润滑性、阻燃性和耐大气老化性能等。聚三氟氯乙烯长期使用的温度范围低于聚四氟乙烯，为－200～200℃，但具有较高的硬度、较低的渗透性和良好的耐蠕变性，并且更容易成形加工。聚偏氟乙烯长期使用温度范围为－40～150℃，其拉伸强度、压缩强度都比聚四氟乙烯高得多，是氟树脂中韧性最好的一种，并且可用于一般热塑性塑料的加工方法进行加工成形。聚氟乙烯最高使用温度为120℃，具有氟树脂中最高的拉伸强度和最低的气体透过系数和极优异的耐气候性，在大气中使用寿命长达25年，是一种极优的耐老化材料。表面敷贴有聚氟乙烯薄膜的玻璃纤维增强复合材料，可大大提高室外使用寿命。

(4) 聚酯树脂（涤纶）

聚酯树脂是一类由多元酸和多元醇经缩聚反应得到的在大分子主链上具有酯基重复结构单元的树脂。涤纶树脂主要结构为线型高相对分子质量的聚酯。涤纶树脂的熔点在260℃左右，对水和一般氧化剂水溶液是稳定的，在一般浓度酸碱溶液中，室温下较稳定，在大于50℃时有明显的浸蚀作用。它在室温条件下可溶于氟代和氯代醋酸和酚类，但不溶于脂肪烃。值得指出的是涤纶树脂耐光化学的降解性能、耐气候性以及耐辐射性能都十分优良。涤纶树脂通过玻璃纤维、滑石粉、云母等增强材料来提高性能很有效，增强后的涤纶树脂在应力作用下的变形极小，在长时间负荷作用下的蠕变特性也极为优异，耐疲劳性也极好。

(5) 聚碳酸酯树脂

聚碳酸酯(PC)是一种非液晶态的碳酸聚酯，具有良好的力学性能、电性能以及耐寒、耐热、自熄等特点，尤其是极好的抗冲击性能，是性能最优异的热塑性塑料之一。主要

性能如下：①相对密度为1.20，熔点为220~230℃，可溶于二氯甲烷、间甲酚、环己酮和二甲基酰胺等，在乙酸乙酯、四氢呋喃和苯中溶胀。②力学性能十分优良，注射模塑材料的冲击韧性大于20 kJ/m²，断裂伸长率为60%，弯曲弹性模量2.2~2.5 GPa。③热变形温度达到130~140℃仍具有良好的耐寒性，脆化温度为-100℃。④它的吸水率很低，在较广的温度范围和潮湿条件下，仍具有较好的介电性能。添加增强成分后，会损失自身的两个优异性能——透明性和韧性，但提高了尺寸稳定性和抗蠕变（在连续负荷下的变形）性。它的介电性能和阻燃性能都相当好，但耐化学腐蚀性一般。聚碳酸酯能与其他聚合物如PBT和ABS进行共混改性。总的来说，它的性能价格比很好。

（6）聚甲醛树脂

聚甲醛(POM)是一种没有侧链、高密度、高结晶性的线型聚合物，具有优异的综合性能。聚甲醛的拉伸强度可达70 MPa，可在104℃下长期使用，脆化温度为-40℃，吸水性较小。但聚甲醛的热稳定性较差，耐候性较差，长期在大气中暴晒会老化。聚甲醛的力学性能相当好，它具有较高的强度和弹性模量，摩擦因数小，耐磨性能好。聚甲醛还具有高度抗蠕变和应力松弛的能力。聚甲醛尺寸稳定性好，吸水率很小，所以吸水率对其力学性能的影响可以不予考虑。聚甲醛有较好的介电性能，在很宽的频率和温度范围内，它的介电常数和介质损耗角因数变化很小。聚甲醛的耐热性较差，在成形温度下易降解放出皿醛，一般在造粒时加入稳定剂。若不受力，聚甲醛可在140℃下短期使用，其长期使用温度为85℃。聚甲醛耐气候性较差，经大气老化后，一般性能均有所下降。但它的化学稳定性非常优越，特别是对有机溶剂，其尺寸变化和力学性能的降低都很少。但对强酸和强氧化剂如硝酸、硫酸等耐蚀性很差。玻璃纤维增强可以进一步提高强度和硬度。

（7）聚丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂（ABS树脂）

ABS树脂是由丙烯腈（A）、丁二烯（B）、苯乙烯（S）三种单体组成的三元共聚物。由于ABS分子中有三种单体组分，因此，它兼有三种组分的共同特性，使其成为坚韧、质硬、刚性的材料，三种组分的配比改变会直接影响其性能。一般情况下，三种组分的配比是：丙烯腈25%~30%，丁二烯25%~30%，苯乙烯40%~50%。ABS树脂的吸水率较低，试样在室温下浸置水中一年吸水率不超过1%，而物理性能没有变化。温度、湿度对ABS树脂的电性能影响很小，且在较大的频率变化范围内亦很稳定。ABS树脂的缺点是耐热性不够高，按不同类型的ABS树脂和所加的载荷，热变形温度从65~124℃不等。其上限温度是耐热级和低载荷时的数值，一般热变形温度为93℃。ABS树脂也被广泛地用玻璃纤维增强，纤维含量一般在20%~30%。纤维增强的ABS树脂，热变形温度提高不大。当纤维含量为20%时，约比原树脂高10℃左右，但此时刚性有明显提高，制品的尺寸稳定性好，易保持原有的形状，阻燃性（玻璃纤维增强）也能得到提高。

（8）聚苯乙烯-丙烯腈树脂（SAN或AS树脂）

苯乙烯-丙烯腈共聚物（SAN）是一种无定形刚性聚合物，而且尺寸稳定性好，易加工。SAN树脂是微黄色固体。它比聚苯乙烯有更高的冲击韧性和优良的耐热性、耐油性及耐化学腐蚀性。对引起聚苯乙烯应力开裂的烃类有良好的耐久性。在现有热塑性塑料中，它的拉伸弹性模量较高。增强后会丧失透明性，但提高了韧性。SAN的成本、耐湿性和耐化学腐蚀性均介于PS和ABS之间。另外，该聚合物也有阻燃品种。

（9）液晶聚合物

液晶聚合物（LCP）是由对烃基安息酸和相关单体合成制得的一类较为独特的部分结晶性芳香族聚酯。在“熔融态”的流动过程中，分子链发生高度有序取向，并在冷却至固态的过程中保留下来。LCP在很宽的温度范围内都表现出优异的力学性能，而且具有很高的耐热性和耐化学腐蚀性、良好的尺寸稳定性以及自阻燃性。根据LCP类型不同，加工难易程度也不同（虽然从流变学来讲，它们易于流动，但实际上仍需要较高的成形温度）。其中，不幸的是材料易加工性与耐温性的变化趋势刚好相反。它们的主要缺点在于降低了垂直于取向方向上的聚合物力学性能。它们的体积成本与氟聚合物相近，而且基本上是耐热性越高，成本越高。

LCP作为聚烯烃或热塑性聚脂基体复合材料的纤维状增强成分，已经取得了重大研究进展。这项工作的新颖性在于：以LCP纤维增强的复合材料的可回收利用次数比普通纤维增强的复合材料要多得多。这是由于LCP纤维是在二次熔融过程中能逐渐形成一定的长度，而不会发生纤维的磨损。

（10）聚醚酮类

聚醚酮(PEK)和聚醚醚酮(PEEK)是半晶态的热塑性芳香族聚酯，可以在持续高温下（超过150℃）表现出相当好的力学性能和介电性能。它们具有自熄性，在燃烧时发烟量很少。PEK/PEEK都有极好的耐水解性和耐化学腐蚀性，但是它们的成本较高，而且都需要特殊的高温成形工艺和挤出技术。最近有资料报道，已经开发出一种新型PEK，它以一氧化碳的化学反应为基础，几乎保持了大部分的优异性能，而且成本有所下降。

（11）热塑性聚酰亚胺

热塑性聚酰亚胺共聚物可以采用注塑加工工艺，其耐热性与热固性聚合物相近。聚酰胺-酰亚胺(PAI)和聚醚酰亚胺(PEI)都有良好的尺寸稳定性和热稳定性。它们的耐化学腐蚀性非常好，能够自阻燃，但PAI略有吸湿性。

（12）聚苯醚

聚苯醚(PPE)也称为聚苯氧化物，通常与聚苯乙烯或高抗冲聚苯乙烯共混，以提高材料的韧性和可加工性。使用增强成分增强后，混合物的刚度、尺寸稳定性和耐热性等综合性能优良。无定形材料通常使用增强成分增强以提高应力开裂性能。虽然它的吸水性非常低，但却不耐卤化和芳香族溶剂。还有一些PPE合金，例如，通过与PPS或尼龙66共混，可提高PPE的韧性和耐化学腐蚀性能。另外，通过加入添加剂可以达到阻燃要求。

（13）聚苯硫醚

聚苯硫醚(PPS)是一种半晶态聚合物，有极好的尺寸稳定性、优异的耐热性（长期）和化学惰性；具有自阻燃性，一旦燃烧，发烟量和延燃率都很低。加入增强成分可以提高基体的冲击强度，PPS很少在未增强的情况下加工成形，而且需要在高温下进行加工。

（14）聚砜和聚醚砜

聚砜(PSU)和聚醚砜(PES)是一种刚性的、具有良好耐热性和低吸湿性的高成本无定形聚合物。虽然添加增强成分可以提高材料的韧性和尺寸稳定性，但却使原来透明的材料变得不透明。砜类聚合物的高度芳香结构使其具有自阻燃性，并且在燃烧时也只有很低的发烟量。

（15）苯乙烯马来酸酐

聚乙烯马来酸酐(SMA)是一种无定形的聚合物，虽然刚性比SAN大约降低了30%，但其悬臂梁式缺口冲击强度值为SAN的2~3倍。马来酸酐共聚单体与玻璃纤维之间能形成很好的键合。其次SMA比SAN的价格约高出20%。虽然技术上没太大的难度，但由于缺乏商业利润，该聚合物的阻燃品种目前还没有实现商业化生产。

（16）热塑性聚酯

热塑性聚酯主要指聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)和聚对

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

苯二甲酸乙二醇酯(PET)。它们具有良好的耐热性（PET更高一些）和介电性、低吸湿性和耐化学腐蚀性，加入增强成分还可以提高其尺寸稳定性和韧性。但它们不适合在热水环境下使用。PET比PBT需要更高的成形温度。以PET和PBT为材料制造薄壁制品时必须精心设计，以避免模塑制品因收缩造成翘曲。PET在这方面是最难控制的。如果成形后过快冷却，则材料内部为无定形结构；如果在120～221℃时进行退火处理，材料内部会缓慢结晶，使密度发生高达9%的变化，进而影响制品尺寸。PBT则与PET不同，在成形时就已结晶。另外，也可用这两种聚酯制备阻燃性热塑聚酯。还有一种特殊的聚酯，即聚对苯二甲酸环己二甲基醇酯（PCT），它比PET或PBT具有更高的耐热性，但成本也较高，加工温度范围也更窄。

（17）热塑性聚氨酯

热塑性聚氨酯（TPU），无论是醚基的还是酯基的，都是理所当然的弹性体，并且有很好的韧性和耐磨性。通常，酯基聚氨酯虽然比醚基聚氨酯更柔韧，耐热性也更好，但在有水存在的情况下更易于水解和降解。在TPU中加入增强成分，能够提高TPU材料的刚性和尺寸稳定性。不过，TPU的阻燃品种仍然没有商品化。虽然这两种热塑性聚氨酯都吸湿，但它们具有极好的耐化学腐蚀性，尤其是耐碳氢化合物的腐蚀。一些制造商指出，TPU与其他热塑性材料不同，TPU各品种的可使用期只有6～12个月（因为聚合物会缓慢交联），因而不能无限期地储存。

3 典型纤维材料

在纤维增强热塑性树脂基复合材料中，增强纤维对复合材料的力学性能起决定性的作用。用于增强的纤维主要有玻璃纤维、碳纤维、有机纤维、无机纤维、天然纤维、金属纤维和陶瓷纤维等。下面对主要增强纤维做一些简要介绍。

1）玻璃纤维　玻璃纤维是塑料中使用最广泛的增强成分。玻璃纤维之所以优于其他增强成分，主要是因为其具有较高的性能价格比，包括尺寸稳定性、耐腐蚀性、耐热性和易加工性等。从含有熔融玻璃的熔炉中抽出玻璃细丝，制成束状，再进行表面处理，最后剪切成一定长度，便制得玻璃纤维增强成分。表面处理包括添加润滑剂、上浆剂和偶联剂，它对减少加工中玻璃纤维的断裂是很有必要的，同时还可以提高玻璃纤维对不同树脂体系的相容性。

在短纤维增强热塑性复合材料中，玻璃纤维是应用最广泛的增强材料。大多数短玻璃纤维增强成分是由E-玻璃制成的。E-玻璃最初是从电气应用中发展过来的，通常由钙-铝-氟化硅盐配制而成；良好的性能和低廉的成本使其广泛应用于各个领域。E-玻璃除了具有优良的介电性能和力学性能外，还有良好的耐热性、防水性及较好的抗碱性，但抗酸性较弱。在配方中稍加改性便可制得具有良好抗酸、抗碱和防水性能的E-CR玻璃。S-玻璃和R-玻璃是高强度增强成分（比E-玻璃提高30%），通常呈长纤维形式存在，不需要短切，也不需要使用很宽范围的热塑性偶联剂。S-玻璃和R-玻璃明显比E-玻璃昂贵，在价钱上相差约7倍。其他使用的玻璃主要类型是A-玻璃，这是一种苏打-石灰-硅的混合物，通常用来制造窗玻璃和玻璃瓶。尽管短切纤维的尺寸在3～25 mm之间，但在一些应用中仍需要使用更短的研磨纤维。研磨纤维，顾名思义，是研磨过的短切纤维，只不过它的长度比通常的短切纤维更短一些而已，其长度通常在0.8～1.6 mm之间。研磨纤维用于对硬度、尺寸稳定性、成形时的高流动性，以及对各方向具有相同收缩率的要求比对拉伸强度或韧性的要求更重要的场合。

尽管玻璃纤维能被制成各种直径，但用在短纤维增强塑料中的玻璃纤维的直径通常为13 μm。从理论上讲，增强纤维的最小临界长度大约是直径的100倍左右，强度和模量的最小临界纤维长度一般是不一样的，对于强度来说最小临界纤维长度还与界面粘接有关。然而，一些研究已经表明，对于纤维-基体界面粘接非常高的情况，当纤维长径比（l/d_f）为10:1时，复合材料中的纤维强度保有率可以为95%。对E-玻璃而言，玻璃纤维长度只需要130 μm就可以达到这个水平。但是，如果我们想获得E-玻璃纤维强度保有率为99.5%而不仅仅是95%，那么纤维的长径比则为100或更大，即该纤维长度为1 300 μm。在通常的长纤维成形制品中，纤维长度1.5～2.5 mm。很明显，如果在工具设计和成形过程中，尽量避免纤维的磨损，那么制品的性能应与标准试样实验数据相一致。将所得复合材料的试样实验数据与一些供应商提出的数据进行对比也是很有必要的，因为这样可以确保材料的复合是否适当，从而获得足够的增强效果。

用玻璃纤维增强热塑性树脂而制得的热塑性玻璃纤维增强复合材料，可使某些性能达到或超过热固性玻璃纤维增强复合材料的水平，而且还可以用一般的注射方法成形。纤维的质量分数通常在20%～40%。总的来说，用（玻璃）纤维增强热塑性塑料，可以达到下述效果：①提高拉伸、弯曲、压缩等力学强度及弹性模量，改善蠕变性能；②提高热变形温度；③降低线胀系数；④降低吸水率，增加尺寸稳定性；⑤改善热导率；⑥提高硬度；⑦抑制应力开裂；⑧阻迟燃烧性；⑨改善电性能。玻璃纤维增强热塑性复合材料的不足之处，主要是冲击韧性降低和冲击疲劳韧性有所下降。

2）碳纤维　碳纤维是真正“太空时代”的发展产物。碳纤维增强材料主要用在航天方面，航天方面对性能的要求比成本更重要。虽然在复合材料中可以使用的碳纤维类型很多，如各种石墨化程度不同直径不同的碳纤维，但是能用于短纤维增强塑料的碳纤维却是很有限的。短切碳纤维和经过表面处理的碳纤维主要有聚丙烯腈（PAN）基碳纤维和沥青基碳纤维两种，由这两种纤维增强的复合材料在力学性能上有一定的差异，PAN型碳纤维要明显优于沥青型碳纤维。沥青基碳纤维比PAN基碳纤维成本低，可以在一些要求导电而对力学性能要求不是太苛刻的情况下使用。

碳（石墨）纤维通过热解作用而制得，即聚合物前驱体在高温下还原为连续的碳原子主链。与玻璃纤维相比，碳纤维具有更高的强度和模量、更低的密度、优异的导热和导电性，但成本也很高。此外，它们还有良好的耐化学腐蚀性和自润滑性。在制备具有特殊性能的复合材料时，碳纤维的低密度和高力学性能体现了很大的灵活性，包括使用玻璃纤维和碳纤维的混合物（为了降低单独使用碳纤维时的成本）。由于碳纤维具有高导电性，所以碳纤维特别适用于电磁屏蔽设备部件的制造。碳纤维极好的导热性有助于提高复合材料部件耐热疲劳的能力。

由于碳纤维的直径通常比玻璃纤维小，所以最小临界尺寸也相对减少，因此为碳纤维提高热塑性树脂基体材料的性能提供了更大的空间。

3）有机聚合物纤维　有机聚合物纤维包括芳纶（芳香族聚酰胺）和聚酯（PET）纤维。芳纶是一种有机合成纤维，于1972年进行商业化生产，主要用来代替辐射型轮胎中的钢丝。由于其具有强度高、质量轻和固有韧性的特点，越来越广泛应用于工业、军事和航空复合材料中，作为增强材料。芳纶通常以短切和经表面处理两种形式存在。用芳纶制造的复合材料特别适用于要求抗阻尼和低磨耗的配合部件情况。由于这些纤维的压缩强度较低，因此在复合时极易磨损，所以芳纶纤维复合材料的力学性能优势并不明显，尤其是在考虑其成本时更是如此。芳纶纤维不像玻璃纤维或碳纤维那样呈直棒状，而是呈卷曲状或扭曲状。这个特点使得复合材料中的芳纶纤维在加工过程中并不完全沿流动方向取

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

向，因而在各向性能分布上更加均匀。

PET短切纤维束可以用来与玻璃纤维混合以提高脆性树脂基体的抗冲击强度。PET纤维虽然也不能提高复合材料的力学强度或硬度，但是相对其他非玻璃纤维增强成分而言，它的成本较低。而且，PET纤维对模具表面的磨蚀作用也比玻璃纤维低。PET纤维在热塑性树脂基体中使用较少，通常都用在热固性塑料中，其复合材料的工作温度可达204℃，246℃时才会熔融。

4）无机纤维　无机纤维曾经非常受欢迎，但大约自1975年后就很少使用了。石棉虽然具有较高的增强效果和低成本，但是由于游离纤维的过度吸入会危害人体健康，因此存在大量的法律、法规和条款对它进行限制。因此，材料供应商和制造商便不再在复合材料中使用石棉。某些无机物晶须在使用时也存在同样的健康问题，因而遭遇到了同样的命运。尽管与颗粒或微珠状的填料相比，针状或准针状的无机填料能够使复合材料的力学性能有所提高，但是也不能以足够大的长径比实现增强复合材料的目的，它们的性能价格比与其他纤维相比，几乎没有可比性。硅酸钙岩矿、硅酸钙是一种很像纤维的针状无机物，但是它的长径比只有3:1。硅酸钙岩矿不仅可以提高复合材料的可电镀性，其成形制品的外观也好于纤维增强复合材料。

5）天然纤维　天然纤维主要包括α-纤维素纤维（碱性处理的木纸浆）、棉纤维、剑麻纤维、黄麻纤维。虽然它们可以提高强度和抗冲击性，但是耐热性较差，强度在大约124℃时开始降低，在163℃时即开始发生热降解，因此严重限制了它们的用途。同时，由于天然纤维的加入，复合材料的色泽变暗，在阳光的暴晒和微生物作用下极易迅速降解，而且易吸水、吸油，致使力学性能和介电性能降低。这些纤维的长径比很小，因此限制了强度和韧性的提高。它们的主要优点是成本低，因此人们更多地把它们当作填充剂或添加剂，而不认为是增强成分。

6）金属纤维　金属纤维包括不锈钢、铝纤维、镀镍的玻璃纤维或碳纤维。这类纤维主要用在要求防静电或电磁屏蔽的复合材料中，不太适合作为增强成分，而且在加工过程中很容易发生卷曲。但在复合材料中加入低含量的金属纤维（5%～10%），不仅能够获得令人满意的电磁屏蔽性能，力学性能也基本能够满足要求，而它们的韧性与模量通常都低于传统的碳纤维或玻璃纤维增强复合材料。与碳纤维相比，金属纤维用于电磁屏蔽的优势在于降低每单位表面电阻率所耗的成本。目前，不锈钢纤维是使用最广泛的金属纤维。

7）陶瓷纤维　陶瓷纤维（不包括玻璃纤维）包括氧化铝纤维、硼纤维、碳化硅纤维、硅铝纤维以及其他金属氧化物纤维。与玻璃纤维和其他纤维相比，陶瓷纤维增强复合材料的物理性能更好一些，尤其是高温下的压缩强度和性能稳定性。陶瓷纤维有两个显著缺陷：成本高和固有的脆性（复合过程中会导致纤维长度的明显磨损）。氧化铝纤维和石棉纤维很相似，可以添加在航空所用的氟聚合物和热固性树脂中，也可以用作制造化学加工设备中的部件，还可以用于制造制动部件的衬面。但是由于氧化铝纤维具有与石棉纤维相同的不利影响，因此也在逐渐被淘汰。

4　其他添加剂

添加剂是复合材料产品在生产或加工过程中需要添加的辅助化学品，通称为添加剂或“助剂”。

（1）添加剂的作用

添加剂在复合材料中的作用有以下几方面。

1）稳定作用　树脂基复合材料在制备、储存、加工和使用过程中容易老化变质，性能明显降低，为了防止或延缓复合材料的老化，在复合材料制备、加工过程中就需添加一类稳定剂，也称为防老剂。稳定剂主要是抑制由氧、光和热等引起的复合材料在制备、加工和应用时产生的老化过程。

2）改善力学性能　对于树脂基复合材料，为了改善它们的某些力学性能，如拉伸强度、硬度、刚性、抗冲击强度等，可在复合材料制备加工时，添加一些可以改善力学性能的添加剂。如以环氧树脂为基体的复合材料在交联固化之后，硬度较大、强度较高，但韧性较差，抗冲击性能不理想，为了改善它的抗冲击性能，可添加能提高韧性的添加剂。

3）改善加工性能　复合材料在制备和加工过程中经常添加一些稀释剂，以改善复合材料的加工性能，如提高流动性及脱模性。稀释剂的加入可以降低树脂的黏度，改善胶液对增强材料的浸润性，还便于把树脂固化过程中放出的能量传递出来，并可适当延长胶液的使用期。润滑剂的加入可以提高聚合物分子之间以及聚合物与增强材料之间的润滑性，从而改善复合材料的加工性。

4）阻燃作用　随着复合材料在航空、汽车、建筑及电器等方面应用的迅速扩大，对其阻燃性能的要求也越来越高，树脂基复合材料基体多数是由碳氢化合物构成的有机聚合物，具有可燃性，因此在复合材料的加工过程中，需要添加一类使复合材料达到一定阻燃要求的添加剂，这类添加剂通称为阻燃剂。

5）改进表面性能　为了防止复合材料加工和使用时产生静电的危害，在复合材料制备时常常加入一类具有表面活性的添加剂物质，以改善复合材料的表面性能，这类添加剂包括抗静电剂和防雾剂等。

6）改善外观质量　在复合材料及其制品加工或制备时，为了改善复合材料及其制品的外观质量，常加入一类能赋予复合材料外观光洁或使制品具有各种色彩的添加剂，这类添加剂有着色剂和润滑剂。

（2）添加剂的种类

下面介绍除无机颗粒之外的其他添加剂，普通颗粒填充材料在稍后介绍。

1）弹性体　丙烯酸类、聚烯烃类、聚酯和聚氨酯类等弹性体的加入将会提高基本聚合物的韧性（尤其是低温韧性）。一般情况下，使用弹性体可以同时提高材料的断裂伸长率和弯曲变形，但往往牺牲了材料的强度、模量、热变形温度和增加成本。弹性体也常用来提高材料的表面抗磨损性。弹性体的改性效果主要取决于弹性体与基本体之间的相容性，以及弹性体颗粒的大小及其在基体内的分散程度。弹性体增韧是一个复杂的技术问题，站在改性立场上，其中操作者对于合成和加工这种复合材料的熟练程度是很关键的。

2）阻燃剂　阻燃剂可以提高复合材料的耐燃性。也就是说，添加阻燃剂可以使复合材料在遇火时，即使达到着火点也不燃烧。但这并不意味复合材料是不燃的，所有的聚合物在明火中都会逐渐燃烧掉。通常，材料需要两种或多组分体系实现自熄和阻燃。例如，三氧化二锑和氯化脂环族化合物构成了最早使用的聚丙烯阻燃体系。很多阻燃体系都要大量使用才能起作用，某些情况下甚至达到了材料总重的40%。添加阻燃剂的结果是复合材料的密度提高，力学性能下降。因此，在大多数场合要使用增强成分。由于高温稳定性的限制，卤化体系在加工中使用范围往往很窄；而且卤化的化学降解会产生腐蚀性气体。

3）润滑剂　润滑剂，如硅油、聚四氟乙烯（PTFE）粉末、高相对分子质量聚乙烯（HMWPE）粉末、二硫化钼（MoS_2）和石墨粉末等，都能用来提高复合材料的耐磨损性能和摩擦性能。在理想的情况下，这种增强作用会永远保持在制品中。而对于非添加型润滑剂，如油或油脂，只有在部件需要时才使用。润滑剂用量相对较少，所以对力学性能的

影响较小，只是对材料的着色性能稍有影响。PTFE 和 HMWPE 会使材料产生淡黄色，而石墨和 MoS_2 则产生墨色，只有硅油无色。由于高温下硅油一般不用于电子设备。润滑剂在复合材料中的均匀分散将会对制品的高性能起到至关重要的作用。

4）偶联剂　偶联剂是分子"胶水"。在复合材料中，偶联剂可以将增强成分和聚合物基体键合在一起，从而提高材料的力学性能等。虽然偶联剂的配方被认为是极具专利性的，但是我们足以从原料供应商那里得到这方面的大量信息，并已知硅烷、钛酸酯、氧化锆和丙烯酸等一些有机酸可作为偶联剂使用。一般地，增强成分在与基体树脂复合前就已经用偶联剂处理过了，直接使用即可。一些聚合物体系，尤其是在加工聚甲醛和聚丙烯过程中需要加入特定添加型偶联剂，以使聚合物和增强纤维之间能更好地键接。供应商通常将这些化合物称为"化学偶联剂"。

5）发泡剂　发泡剂是一种在加工过程中添加到热塑性塑料中以获得蜂窝状结构的物质。对复合材料很有用。首先，因为少量的泡沫可以减少器件因厚薄收缩不均造成表面的凹坑；其次，大量的泡沫对于制备结构泡沫材料是有利的。结构泡沫材料常在大型部件中使用，可以减轻部件的质量，降低制造成本，提高隔声效果和隔热性。

用在复合材料中的化学发泡剂在加工温度下会分解并释放出惰性气体（通常是氮气）。目前出售的主要发泡剂包括偶氮二酰胺、对甲苯磺酰胺基脲和5-苯基四唑等。虽然它们的价格相对较高，但是往往只需要添加很少的量(0.1%～0.8%）就足够了。它们可以直接黏附在颗粒树脂的表面，但最好的方法是用浓缩物（发泡剂分散在相容的树脂中）母料与共混物粒料混合，或通过质量计量喂料器将母料添加到共混物中。

（3）普通颗粒填充材料

商业化的颗粒填充材料有很多种，在决定是否使用颗粒填充材料以及选用哪种材料更好时，需要考虑到很多因素。下面将对一些颗粒填料做一些介绍。

1）碳酸钙　碳酸钙是一种廉价的颗粒填充材料。价格的变化主要根据购买的等级和数量而不同。碳酸钙是一种无毒，无刺激性，无臭，具有低折光率的白色物质。它具有非磨蚀性，根据莫氏硬度计测定为标准的莫氏3级材料。这种矿物填充物的资源丰富，而且在商业上可以实现较宽的颗粒尺寸的范围。它具有较低的吸油率，而且在液体体系中即使在高的填充量时也可迅速分散。作为颗粒填充物的一个例子，它的使用可以减少模塑和固化过程中的收缩。由于这一特性，它是低收缩增强聚酯板模塑料的常用填充材料。即使在高填充含量，它也仅能给复合材料提供较低的刚度。它在800℃时仍保持稳定。

2）钾长石和霞石　钾长石和霞石是两种相似的矿物质，可用于相同目的，它们都是中等粒径的碱性无水铝硅酸盐，具有优良的耐化学性。由于这些矿物的折光率与聚氯乙烯以及其他聚合物的折光率相等，所以这些矿物在大多数聚合物应用中都可以保持聚合物的透明和半透明性。因此，为获得给定的密度，几乎不用考虑对颜色的影响。这些矿物质易受潮，易分散，易去气。它们对用于液体聚合物体系中的催化剂、加速剂以及添加剂均不会产生影响。

由于具有低的吸油率，可以将高含量的矿物添加到液态聚合物体系而不必考虑带来过高的黏度。钾长石和霞石正长岩对健康没有危害或毒性，并且这些矿物质可以添加到与食物直接接触的复合材料制品中。钾长石可以通过开采和粉碎白花岗岩获得。霞石主要以霞石正长岩的形式从正长岩中获得。在加拿大多伦多东北部蕴藏着成千上万吨高质量的沉积型矿藏。

3）高岭土（黏土）　高岭土是矿物高岭土的俗称。它是一种含水铝硅酸盐矿物，其中一部分称为黏土。通常分为两种等级，一种是天然含水型，一种是煅烧无水型。由于高岭土是由块状和片状颗粒混合构成的，所以平均粒径较大。细颗粒部分几乎全部是薄片。黏土是一类低硬度土矿石的总称，这种岩石遇水会变黏。含水型高岭土具有非腐蚀性，耐化学性以及较大的比表面积，在液态聚合物体系中会导致产生高黏度。它们在大多数塑料中易于分散，尤其是添加分散剂或表面活性剂后。在增强的热固性塑料中，黏土决定了流变性，从而使材料具有更多独特的复合性能。煅烧型高岭土相当硬，并且可以提高热固性和热塑性材料的电性能。在多种体系中，许多表面处理的煅烧型高岭土显著提高阻水性、电性能以及起到增强作用。

4）二氧化硅　二氧化硅具有20多种不同的形态，均可用化学式 SiO_2 来表示。它们中许多都可用作塑料填充物。这些不同的状态各有优缺点，例如胶状，或者无定形二氧化硅具有非常高的表面积。在添加到液态体系中时，这种类型的产品将会使硬橡胶或聚合物具有触变效应和增强的性能。与颗粒胶状二氧化硅相比絮凝胶体将会带来平化效应和复合性能。合成形的二氧化硅的颗粒粒径非常细。天然二氧化硅产品，如来源于石英石和硅藻土的低温石英，通常被认为是天然的微晶石英。这些形态的二氧化硅通常比合成的胶体形态便宜。这些形态的二氧化硅具有优良的电绝缘性、优良的力学性能和较低的表面积，因此具有较好的流变性。缺点是增加了工艺流水作业线设备的磨损和缺乏增强性能。熔融二氧化硅是将高纯度石英石加热到2 200℃（4 000℉）以上获得的。熔融二氧化硅粉末具有非常低的线胀系数。这正是在宽的温度范围内使用的复合材料所希望具有的。二氧化硅表面可以通过修饰而具有有机功能性、疏水性和非功能性。现在大规模的表面修饰受到限制，将来会出现更多用于特定用途的表面修饰的功能性颗粒二氧化硅材料。

5）三氧化二锑　三氧化二锑是一种不透明的白色矿物粉末，由于其优良的色泽和较高的遮盖力，曾经被用作颜料。但它与经济实惠的白色颜料相比不具有竞争力，而且作为一种普通的填充剂，它的高成本和高密度使它不具有吸引力。现在它主要用作阻燃剂。

三氧化二锑和卤素之间的协同效应使三氧化二锑广泛应用于塑料中。和其他细颗粒矿物一样，添加1%～15%（质量分数）左右的三氧化二锑时，同样会影响材料的物理性能。由于添加量较大，卤素化合物对塑料的性能有较大的影响。卤素化合物是一种可以降低模量和强度的增塑剂。一个添加体系必须根据所采用的加工方法，以及特定应用对可燃性和物理性能的要求来进行选择。

6）氢氧化铝　氢氧化铝是一种精炼矿石，在大多数塑料应用中可以同时起到阻燃和防烟作用。它有不同的等级，分别具有不同的杂质含量，从粗糙产品到极细产品粒径尺寸变化，到平均尺寸小于1 μm。氢氧化铝无毒，化学性质相对不活泼。在电子应用方面，它具有耐电弧性的优点。由于受热易分解，所以不适于在高于200℃（428℉）的温度下处理。在热分解温度水的吸热是这种颗粒填充物阻燃性的原理。

7）炭黑和石墨　商业上颗粒炭黑具有多种形式及多家供应商。炭黑这种填充物通常通过烃气或烃油的高温热解获得。它的最大的用途是用于填充和增强橡胶聚合物产品，例如机动车轮胎。然而，它也广泛地被用作塑料、墨水、油漆和纸张的填充物和着色剂。它同样向聚合物复合材料提供电和热传导。在每种应用中，为了获得理想的效果，要谨慎地选择等级以及制造商。

商业化的炭黑产品有很多种，在颗粒尺寸，颗粒尺寸分

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

布，比表面积，表面结构，团聚程度，含水量以及杂质含量，例如金属、硫、氧以及氢等方面有所不同。这些不同是由于用于制备不同等级的炭黑包括炉黑、热炭黑、乙炔黑、灯黑以及槽法炭黑时，采用了多种烃类原材料以及制备方法。许多特殊等级的炭黑，尤其是乙炔黑或炉黑，在聚合物复合材料中可以提供高的导电性。高的导电性也可以通过添加不同等级的商业化石墨片或石墨粉来获得。

8）云母　云母是硅酸铝钾类矿物的统称，包括钾云母、金云母、黑云母以及氟石金云母。这些矿物的精确成分根据矿山的不同而不同。所有的这类矿物都易粉碎并分裂成薄的柔性板或片。作为一种塑料填充物云母片填充物发展迅速。这是由于与大多数其他矿物填充物相比，云母片填充物更能有效地提高基体的模量。当云母表面用合适的偶联剂进行处理后，这一发展得到进一步实现。

9）滑石　滑石吸引塑料用户的关键在于它是由薄片组成的白色细磨产品。由于滑石的天然片状结构，它在许多塑料应用中被用作增强填料。同时由于其低廉的价格，使其被用作填充剂。片状白色的细磨滑石可以从不同的供应商处购得。

与含有颗粒填充物的相应复合材料相比较，如碳酸钙，含有滑石的复合材料在室温和高温时均表现出较高的刚性和抗蠕变性。例如，滑石含量为40%的聚丙烯复合材料的弯曲模量大约为4 140 MPa，是未填充的聚丙烯弯曲模量1 380 MPa的3倍。而碳酸钙含量为40%的聚丙烯复合材料的模量仅达到2 760 MPa。

高含量滑石的添加通常会伴随聚合物基复合材料冲击强度的下降。然而，通过对滑石的颗粒粒径、粒径分布、表面处理以及树脂配方进行合理选择，可以使这一情况出现的可能性降到最低。

10）微球　微球填充物之所以成为许多应用良好选择的原因主要有两点。由于根据体积比率，球形具有限制树脂吸附面积的最小表面，因而在液态基体中，可以添加较高含量的球形填充物，而不会带来像添加同等粒径的相同体积含量的非球形填充物而产生的总体黏度过高的现象。第二，与具有尖锐边缘的其他大多数颗粒相比，球形的表面具有均匀的应力分布。尖锐边缘会引起应力集中，从而导致聚合物基复合材料的过早发生断裂。

有多种类型的固态微球填充物，包括玻璃、陶瓷和塑料。商业化的A-玻璃球体的直径通常在30～750 μm范围内。将这些产品添加到树脂基体中，会导致基体和球体之间弱的键联。为了得到理想的复合性能，将对球体填充物采取用于修饰树脂的特有的表面处理方法。各种表面处理过的产品已经商业化。多种类型的中空微球体填充物，包括玻璃、陶瓷、偏二氯乙烯树脂和酚醛塑料，可以用于制备低密度和相对较高压缩强度的聚合物基复合材料。

5　热塑性聚合物基复合材料的特点

热塑性聚合物基复合材料具有许多特点。它们的特点可以概括如下。

1）比强度高　一般地，热塑性聚合物基复合材料的密度为1.1～1.9 g/cm^3，仅为钢材的1/7～1/4，铝合金的2/5～2/3，钛合金的1/4～2/5左右，见表8.1-2。另外，热塑性聚合物基复合材料比热固性玻璃钢也要轻1/3多。热塑性聚合物基复合材料的力学强度一般低于表中的其他材料，但由于其密度较低，因而热塑性聚合物基复合材料具有较高的比强度，即能够以较小的单位质量承受更高的外加应力。

表8.1-2　热塑性聚合物基复合材料与几种常用金属的密度对比

材料	热塑性复合材料	钢	铝合金	钛合金
密度/g·cm^{-3}	1.1～1.9	7.8	2.8	4.5

2）性能可设计性自由度大　热塑性聚合物基复合材料的力学性能、物理性能和化学性能都可以通过合理选择原材料种类、配比以及适当的加工方法进行设计。由于热塑性聚合物基复合材料的基体材料种类比热固性复合材料多得多，因此其选材设计自由度也就大得多。此外，热塑性聚合物材料本身还可以共混形式形成新的基体材料，合理的共混可以使共混物的性能结合各聚合物材料的优点，从而为热塑性聚合物基体选材扩大范围。

3）热学性能优异　由于引入无机填料，热塑性聚合物基复合材料具有优异的热学性能。一般热塑性塑料的使用温度为50～100℃，用玻璃纤维增强后，可提高到100℃以上。热塑性聚合物基复合材料的线胀系数比未增强的塑料低1/4～1/2，从而能够降低制品成形过程中的收缩率，提高制品尺寸精度。热塑性聚合物基复合材料的热导率可达0.3 W/（m·K）或以上，与热固性聚合物基复合材料相似。

4）耐化学腐蚀性　热塑性树脂基体的种类繁多，一般都有耐化学腐蚀的特点，热塑性聚合物基复合材料和其基体一样具有耐化学腐蚀性的优点。根据复合材料的使用环境和介质条件，对基体树脂进行优选或者共混，一般都可满足耐化学腐蚀的使用要求。

5）电性能方面　一般热塑性聚合物基复合材料都具有良好的介电性能，不反射无线电电波，透过微波性能良好等。而在热塑性聚合物基复合材料中加入导电材料后，则可以改善其导电性能，防止产生静电现象。

6）良好的抗疲劳性能　热塑性聚合物基复合材料内部存在大量的界面，使用过程中即使过载而造成少量纤维断裂，外加载荷也将重新分布在未断裂的纤维上。另外，热塑性树脂基体一般具有一定的阻碍裂纹扩展的能力，从而在短期内不会使整个构件丧失承载能力，因此具有良好的破损安全性。

7）废料回收利用　由于热塑性塑料具有遇热可融化的特点，热塑性聚合物基复合材料可重复加工成形，废品、边角余料以及旧品皆能回收利用，对保护环境有一定的积极作用。

6　热塑性和热固性聚合物基复合材料的特点比较

复合材料的稳定性、韧性和工艺特征很大程度上取决于基体树脂。聚合物基复合材料中树脂基体的选择依赖于其使用程序、最终使用目的以及价格因素等。直到现在，热固性树脂基体仍然在聚合物基复合材料中占主导地位。容易浸润纤维、纤维/基体间良好的结合能力以及复合材料良好的力学性能是低黏度的热固性树脂被广泛使用的主要因素。而热塑性聚合物基复合材料具有轻质、耐腐蚀、比强度高、韧性高和可回收等特点。借助高聚物凝聚态物理、流变学、复合材料结构学和材料力学等工具，热塑性聚合物基复合材料正不断取得突破。但由于成本和纤维浸渍等因素，实际应用的比例还相对较小。预计未来20年将得到高速发展，聚合物基复合材料未来市场的50%将是热塑性的。为了了解这两类树脂基体用于复合材料的优缺点，表8.1-3对这两类树脂基体制造的复合材料的特点作了比较。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

表 8.1-3 热塑性与热固性复合材料的特点比较

项目		热固性复合材料	热塑性复合材料
材料储存性		半成形预浸料可在阴暗处保留适当时间	可半永久保存
成型加工性	液态（熔体）黏度	低	高
	成形温度和压力	低 ~ 高	高
	纤维浸渍	容易	难
	预浸料粘接性	好	差
	预浸料悬垂性	好	较好
	预浸料稳定性	不好	好
	成形方法	很多（适宜低粘度液体流动）	较多，还在开发，生产效率高
工艺周期		需要固化、成形时间长	不需要固化、成形时间较短
制造成本		高	低
性能	损伤容限	不好	中等 ~ 好
	湿热性能	中等 ~ 好	中等 ~ 好
	特长	高温、高刚性等静态性能优良	耐冲击、抗疲劳性能好
维修性和再生性		维修性差、不可回收利用	维修性好、可回收利用
发展水平		经验和数据积累多	经验和数据积累较少

7 热塑性复合材料的关键因素

下面将归纳热塑性复合材料中的一些关键因素，这些因素对复合材料的性能起着决定性的作用。

1）基体　热塑性树脂基体是热塑性聚合物基复合材料的基础和重要组成部分。热塑性树脂基体材料的性能对热塑性复合材料的最终性能有重要作用和影响。一般来说，因为热塑性塑料物质有较高的相对分子质量和较大的熔解黏滞度，所以当其应用于制备相应的复合材料时，制备温度远远高于其玻璃转化温度。热塑性树脂基体既有保护纤维或其他增强剂免受破损的作用，同时又在复合材料承载时起应力传递的作用，使应力在增强纤维间得到很好的传递，从而起到增强的效果。对于很多复合材料性能如耐化学腐蚀性和断裂韧性等一些主要性能，热塑性树脂基体在其中起非常重要的作用。对于纤维增强热塑性聚合物基复合材料，基体主要起到以下几个作用：①保持纤维的铺设形式使之成为一个整体；②纤维间传递载荷的媒介；③保护纤维免受外界环境的损害。在单向连续纤维增强复合材料中，基体对轴向拉伸特性影响不大，但是基体本身的性能将影响到单向纤维复合材料的以下性能：①横向拉伸模量和横向拉伸强度；②轴向和横向的抗压能力；③剪切模量和剪切强度。

2）增强相　纤维是热塑性聚合物基复合材料的主要增强相和主要承载组分。复合材料中纤维的增强效果决定于纤维的类型、长度、体积分数和纤维的排列方式。纤维的选择非常重要，因为所选纤维的参数将对纤维增强复合材料的性能产生重要影响。纤维对热塑性聚合物基复合材料的热性能也有非常重要的影响，一般可以起到降低线胀系数和提高热导率的作用。

对于非纤维增强热塑性聚合物基复合材料，增强相的类型、长度、体积分数和排列方式仍然是决定复合材料性能的重要因素。微米级颗粒由于长径比为 1，所以不存在长度和排列方式的影响。对于纳米增强复合材料，纳米增强剂的尺寸和分布尤其显得重要，这将在本篇最后给予讨论。

3）纤维浸渍　对于纤维增强复合材料来说，纤维被基体充分浸渍对复合材料制品的性能非常重要，不完全浸渍将导致复合材料制品孔隙含量过高，从而对复合材料性能有较大的负面影响。如何在高黏性的树脂基体中浸渍高含量的脆性纤维的问题有多种解决方法。主要包括：①将树脂和纤维层交叉叠合在一起，并在一定压力下进行压实；②在纤维表面裹上聚合物；③将树脂以粉末的形式分散在纤维束中；④将聚合物抽成纤维并与增强纤维掺杂或编织在一起；⑤将树脂溶解在特殊溶剂中（由于接下来复合材料要进行溶剂处理，所以不能使用普通溶剂）并在稀释溶液中进行浸渍；⑥在低相对分子质量的预聚物中进行浸渍，然后原位聚合形成直链；⑦直接熔融浸渍。

通过上面的一些技术生产的连续纤维增强热塑性复合材料已经建立了材料体系，这些热塑性聚合物基复合材料产品可以用于多种先进航空构件中，包括战术战斗机、水平起飞和着陆航天飞机和太空站等。制备高性能复合材料的关键在于在黏性基体中浸渍纤维时如何在复合阶段不使纤维折断，并在浸渍过程中黏性基体需要保护纤维不受磨损。

4）界面结合　将增强纤维完全浸渍在韧性基体中并不是确保复合材料具有优异性能的充分条件。树脂基体与纤维之间的界面粘接程度同样是一个非常重要的条件，良好的界面粘接有利于应力传递。对于韧性基体来说，良好的界面结合一般对应高的力学性能（如高的强度）。尤其对于非连续增强或颗粒填充复合材料，良好的界面结合对复合材料强度和韧性等都有非常重要的作用。对于非连续纤维，临界纤维长度与界面粘接强度成反比，良好的界面粘接可以缩短临界纤维长度。无庸置疑，树脂基体和增强体之间的界面也是决定复合材料性能的关键因素之一。

5）工艺技术　热塑性聚合物基复合材料是用短切、连续纤维及其织物和纳米填料等增强热塑性树脂基体，经复合而成。热塑性聚合物基复合材料的性能不仅与树脂基体和增强相的性能有关，而且与增强方式、成形工艺以及应用的设备有关。通过新颖的制造技术，原则上可以完美地开发出新的材料体系。但根据商业上的规律，同时开发一种新技术和一种新材料通常是不切实际的。因此，长纤维增强热塑性复合材料经常由热固性复合材料发展来的技术或借鉴金属加工技术来进行加工成形。例如非连续纤维注射成形材料的开发则利用了传统的注塑成形技术。对这些加工工艺进行充分认识，将可以尽可能地提高产品的性能。热塑性聚合物基复合材料的工艺技术将在后面进行较详细的讨论。

6）纤维方向　决定纤维增强复合材料性能的另一个重要参数是纤维方向，即纤维方位角。方位角定义为纤维轴向与载荷方向之间的夹角。以单向拉伸承载为例，当纤维的方位角为 0°时，也就是纤维铺设方向与载荷方向平行时，纤维的作用是最有效的。然而就剪切载荷而言，当纤维的方位角为 ±45°时纤维抗载荷能力最有效。由于纤维有一定的取向，所以复合材料的性能一般表现为各向异性。纤维取向角对复合材料的性能有非常大的影响，所以在复合材料设计时需要考虑纤维方向角的影响，从而设计出预期的高性能复合材料。

纤维方位角的定义通常采用右手坐标系。以薄片状或层状、单向纤维嵌入基体中为例。我们定义两个右手坐标系，如图 8.1-1 所示，分别命名为 $1-2-z$ 和 $x-y-z$ 系。其中

1，2和x，y轴都处在单层的平面上，z轴在厚度方向。轴1沿着纤维长度方向代表轴向，轴2垂直纤维长度方向代表横向。x和y轴代表载荷方向。x的正半轴和1轴的正半轴的夹角定义为纤维方位角，用θ表示。对图8.1-1中的右手坐标系来说，z轴指垂直向上的方向，从x轴正半轴开始逆时针计算时θ是正的。如果z轴指垂直向下的方向，从x轴正半轴开始顺时针计算θ是正的。通常，$-90° < \theta < 90°$。

值得注意的是除了纤维方位角为0°和90°的情况外，单层复合材料都会产生一个相应的剪切。图8.1-2a给出了一个剪切的例子，即方位角为θ的单向纤维层在x轴方向的单轴拉伸应力下的剪切。单层复合材料在x轴伸展，在y轴上有一个泊松收缩。除了上述线性变形外，纤维单层也出现一个剪切变形。图8.1-2b给出了单层在剪切应力下的相应剪切。在这个例子中，不仅有x轴和y轴方向的线性变形，也有剪切变形。然而，如果纤维方位角是0°或90°，单轴拉伸应力只引起线性变形，不会产生相应的剪切，而剪切应力只引起剪切变形。

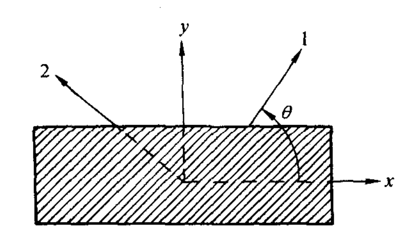
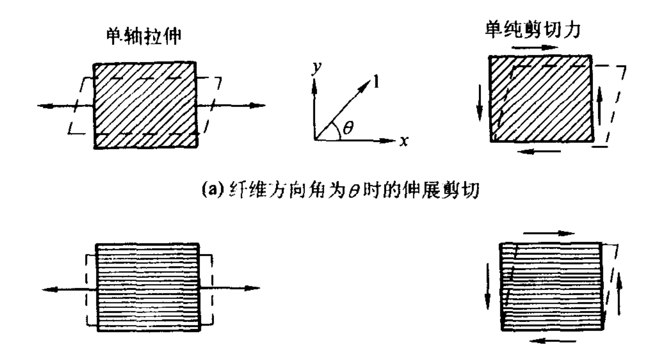


图8.1-1 单层复合材料中纤维方向角的定义



(a) 纤维方向角为θ时的伸展剪切

(b) 纤维方向角为θ的无伸展剪切

图8.1-2 单层复合材料的形变示意图

7) 纤维长度 当短切纤维（或连续纤维）用于非连续增强热塑性聚合物基复合材料时，挤出成形和注射成形工艺经常用于制备这些非连续纤维增强热塑性复合材料，在这些工艺过程中纤维受到各种剪切力的作用从而被剪短，并最终在复合材料中有一个纤维长度分布。纤维长度对于非连续纤维增强热塑性复合材料的性能有非常大的影响，一般来说复合材料的强度、模量和热导率等都随纤维长度的增加而增大，而热膨胀则降低。另外，临界纤维长度对复合材料的性能尤其对强度有极大的影响，临界纤维长度越短，复合材料强度越高。关于纤维长度对复合材料性能的影响将在复合材料基本性能理论预测一章里给予进一步的介绍。

8 热塑性聚合物基复合材料的发展和应用

热塑性复合材料的发展与热塑性树脂基体材料的发展是不完全同步的。20世纪20～30年代，醋酸纤维、聚醋酸乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚氯乙烯等热塑性塑料相继实现工业化生产，揭开了热塑性塑料发展史的序幕。1938年，英国ICI公司开发成功高压法聚乙烯，美国DU PONT公司开发成功尼龙66。最早工业化的热塑性复合材料是在聚氯乙烯树脂中加入碳酸钙填料和增塑剂，以降低生产成本。其他热塑性复合材料是从1951年开始，美国人Bradt发明玻璃纤维增强聚苯乙烯，至今已有50余年的历史。玻璃纤维增强聚苯乙烯采用电线包覆方法，将连续的玻璃纤维与聚苯乙烯共挤出包覆后切粒。首先由Fiberfil公司工业化生产。采用同样的方法，该公司成功地实现了玻璃纤维增强尼龙66的工业化生产。60年代末，英国ICI公司、法国Bayer公司以及美国LNP公司采用新的工艺技术研制成功玻璃纤维增强尼龙，取得了非常理想的效果，尼龙的耐热性、刚性等均显著提高，很快在其他热塑性材料中普遍推开，几乎所有的热塑性塑料都有了增强复合材料。70年代开始，单纯的热塑性塑料的发展急剧地衰弱下来。从此以后，进入了热塑性复合材料的黄金时代。各种聚合物与聚合物的混合，各种不同填料、改性剂、增强剂的使用，新型复合材料如雨后春笋般地涌现出来。与此同时，反映时代气氛的集中技术研究工作促进了复合理论的发展和复合技术的提高，反过来又进一步促进了热塑性复合材料的更迅猛发展。最近一些年，纳米材料由于其优异的性能受到各国工业界和学术界的极大关注，与此同时纳米热塑性聚合物基复合材料也引起人们广泛的兴趣和关注，并取得了几乎同步的发展和不断增长的应用。

热塑性聚合物基复合材料的不同增强方式得到的复合材料有不同的特性，比如连续纤维增强复合材料在顺纤维方向上有很好的力学性能，而短纤维（三维或二维）杂乱增强复合材料具有（三维或二维）各向同性的优点，因此不同纤维增强方式的复合材料具有不同的用途。由于热塑性聚合物基复合材料的密度仅为钢的1/7～1/4，铝合金的2/5～2/3，钛合金的1/4～2/5，因而是汽车、火车、飞机等运输工具理想的结构材料。例如，一辆轿车每减轻100 kg，行驶100 km便可节省汽油1 L，这对缓解能源紧张具有战略意义。虽然刚性不及钢材，弯曲强度与钢相似，可对制品采用加强筋结构给予补偿。另外，良好的耐腐蚀性是一般钢材所不及的。例如欧美一些国家在寒冷的冬季为了防止冰冻在路面撒上盐类，但因此而导致了车身板下部的腐蚀。而采用热塑性聚合物基复合材料制作的车身板就可克服这一缺点。由于热塑性聚合物基复合材料具有众多的优点，已在航空航天工业、汽车工业、电子电器、化工、建筑、医疗和体育等领域获得了广泛的应用。随着宇航、汽车、电器、建筑以及与节能等方面的发展需要，高性能热塑性聚合物基复合材料的研究和应用也在不断地发展和完善。从资源及技术经济来看，热塑性聚合物基复合材料在材料价格、生产效率、装配、维修费用等方面明显地比热固性聚合物基复合材料优越。尽管热塑性聚合物基复合材料并不十全十美，但由于热塑性聚合物基复合材料具有前面所述的特点，在整个复合材料大家族里扮演着举足轻重的角色，在未来的时间里它将获得更加广泛的应用。

编写：傅绍云（中国科学院理化技术研究所）

第2章 热塑性树脂基复合材料的制造技术

热塑性聚合物基复合材料在所有复合材料市场中占据一个相当大的比重。尽管热固性复合材料在高性能材料应用方面仍然占据着主要的地位，但自从20世纪80年代热塑性复合材料的新兴以来，它的使用正在稳步地增加。这种发展趋势还会继续下去，因为热塑性复合材料在某些方面比热固性复合材料有优势，比如热塑性复合材料的力学性能（断裂韧性）和耐化学性比热固性复合材料更好。另外，热塑性给实现自动化加工和低成本提供了可能性，而且热塑性材料的再加工成形是可行的。热塑性树脂基复合材料的加工技术和热固性树脂基复合材料的加工技术在某些方面是相似的，但在有些方面存在差异。这些相似性是人们对热固性树脂基复合材料工业的长期认识，希望用相似的方式来制造两种类型的复合材料。所以，长纤维缠绕法和手工铺砌制备方法等在热固性复合材料和热塑性复合材料方面都广泛使用。但由于两种树脂的流动特性不同，所以发展新的热塑性树脂基复合材料的制备（加工）工艺既是有意义的也是必须的。

由于热塑性材料的热塑性特点，热塑性树脂基复合材料可用多种加工方法进行加工。尽管这些加工技术之间明显地不同，但它们的加工具有共同点：首先需要给热塑性树脂基复合材料加热并形成可流动的熔体，然后将复合材料熔体按一定的方式形成部件，冷却部件温度到固化点以下，最后把形成的部件从模具中取出。热塑性复合材料加工的基本过程如图8.2-1所示。在很多情况下，中间需要生产一种叫预浸渍材料的中间产品，在后面的加工过程中再将其转化为最终产品。用于制备复合材料的树脂有很多不同的形态：片状、纤维状、粉末状或溶液态。树脂的不同形态将影响到纤维浸渍过程的动力学特性和最终的复合成本。

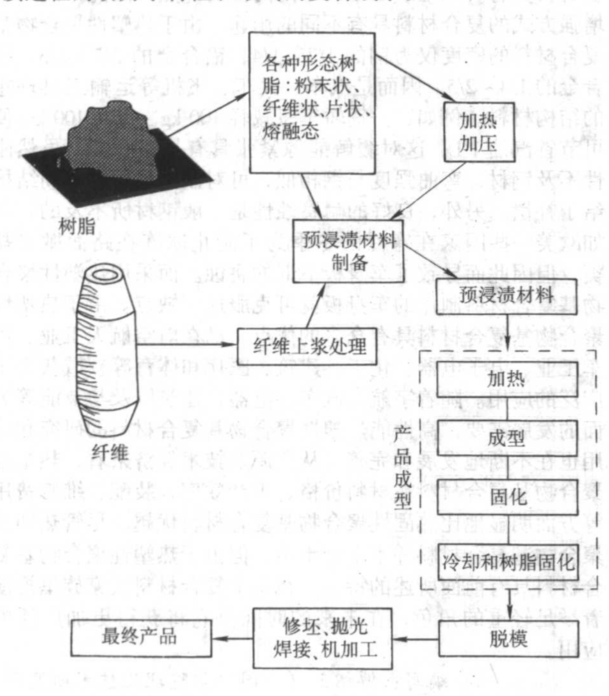


图8.2-1 热塑性树脂基复合材料的加工流程示意图

树脂的第一大性质是它的流动特性。从加工工艺方面来说，除了在最终产品的固化过程中有所强调外，我们对半晶态树脂和无定形树脂不加以特别区别。树脂的结晶率和晶化程度会对产品最终的某些特性如耐溶剂性等有很大的影响。通常无定形树脂的加工温度的范围更宽一些，半晶态树脂的结晶率和晶化程度依赖于温度，从而温度的变化会引起产品的性能发生变化，而无定形树脂则不会出现这种问题。纤维尤其是碳纤维的存在会提高树脂结晶成核速率，从而影响纤维邻近处树脂的晶体结构。在热塑性复合材料加工过程中最重要的流动特性是熔体剪切黏度。热塑性树脂的熔体剪切黏度值要比热固性树脂的高一到二个数量级。热塑性树脂的熔融和成形温度也要比热固性树脂高得多。高温和高黏度给热塑性树脂加工提出了很大的挑战。使用不同形态的热塑性树脂制作预浸渍材料是应付这些挑战的一个方法。用于制作预浸渍材料的不同形态树脂可以通过常用的热塑性树脂的加工工艺如熔融、挤压成片和熔融纤维纺丝得到。研磨和铣削经常被用来生产粉末试样。因为粉末成形要求的颗粒尺寸很小（与纤维的直径在一个数量级，8～15 μm），所以很多时候即使直接聚合得到粉末形态的树脂，在使用前也要经过在低温下的研磨。

就热塑性树脂基复合材料的加工工艺来讲，可以按纤维长度来区分：非连续复合材料和连续复合材料。非连续复合材料中的纤维长度为几十微米至厘米级长度；连续复合材料中的纤维长度为制品长度或与制品相当长度。下面将首先介绍预浸渍材料的制造技术，然后分别介绍非连续纤维复合材料和连续纤维复合材料的制备技术。

1 热塑性聚合物基复合材料预浸料制造技术

热塑性树脂熔融黏度高、熔融温度或成形温度高，在低沸点溶剂中溶解能力差或根本不溶解，给热塑性树脂浸渍纤维以及成形加工带来困难，也限制了热塑性复合材料的应用和发展。于是制备热塑性树脂基复合材料预浸渍材料的技术关键是如何解决热塑性树脂对增强纤维的浸渍，预浸渍材料的制造就成为热塑性复合材料研究的首要课题。相比之下，热固性树脂固化之前可以很容易转变为低黏度状态，在该状态下易于浸渍纤维。目前开发较为成功的预浸渍材料制备技术有多种。下面将介绍主要的热塑性树脂基复合材料预浸渍材料的制备技术。

(1) 溶液浸渍法

溶液浸渍法是选择一种合适的溶剂，也可以是几种溶剂配成的混合溶剂，将树脂完全溶解，使其黏度下降到一定水平，然后采用热固性树脂浸渍时所使用的工艺来浸润纤维，之后将溶剂挥发制得预浸渍材料。其工艺流程为：单向平行张紧的纤维通过喂丝架输送到树脂槽内浸渍溶液状树脂，然后通过干燥箱将水分或其他溶剂烘干，再经压辊系统压实，在树脂非固化状态下由卷带装置缠绕成卷，制成预浸渍材料。

这种方法有利于克服热塑性树脂熔融黏度大的缺点，可以很好地浸渍纤维；制备技术工艺简单。但这种方法也存在不足：一是溶剂的蒸发和回收费用昂贵，且有环境污染问题；如果溶剂清除不完全，在复合材料中会形成气泡和孔隙，影响制品的性能；二是可以采用这种预浸渍材料的复合材料在使用中的耐溶剂性会受到影响；三是一些热塑性树脂很难找到合适的溶剂，在去除溶剂的过程中还存在物理分层，溶剂沿树脂/纤维界面渗透以及溶剂可能聚集在纤维表

面的小孔和孔隙内，造成树脂与纤维界面粘接不好。尽管如此，目前一些采用其他制备技术不易浸渍的高性能树脂基复合材料的制备大多仍采用这一浸渍技术。

(2) 熔融浸渍法

熔融浸渍法是将热塑性树脂加热熔融后浸渍纤维的一种制备技术。早在 1972 年，美国 PPG 公司就采用这一技术生产连续玻璃纤维毡增强聚丙烯复合材料。熔融法是一种非常好的方法，与溶液浸渍法相比较，熔融浸渍法由于工艺过程无溶剂，减少了环境污染，节省了材料。预浸渍材料树脂含量控制精度高，提高了产品质量和生产效率。特别适用于结晶性树脂制备预浸带，但熔融高黏度对工艺设备提出很高的要求。熔融浸渍法又可分为直接浸渍法和热熔胶膜法两种预浸渍方法。前者是通过纤维或织物直接浸在熔融液体的树脂中制造预浸渍材料。通过熔融技术，在高黏度下浸渍纤维，因为熔体黏度高，将树脂压入纤维很困难，实际的办法是在一定的张力下将平行的丝束从树脂熔融中拉过而浸渍纤维，为了得到很好的浸渍效果，熔体的黏度不能太高。热熔胶膜法是将树脂分别放在加热到成膜温度的上下平板上，调节刮刀与离型纸间的缝隙以满足预浸渍材料树脂含量的要求，开动机器，主要通过牵引辊使离型纸与纤维一起移动，上下纸的胶膜将纤维夹在中间，通过压辊将熔融的树脂嵌入到纤维中浸渍纤维，通过夹辊控制其厚度，经过冷却板降温，最后收起上纸，成品收卷。热熔胶膜法由于其工艺的特殊性，并非所有的树脂基体都能满足这一工艺要求。采用热熔法制备预浸渍材料的树脂必须满足以下三个基本要求：①能在成膜温度下形成稳定的胶膜；②具有一定的黏性，以便预浸渍材料的铺贴；③熔融树脂的最低黏度不要太高，便于预浸纤维。目前这一技术已成功地用于连续玻纤毡增强 PP、PBT、PET 及 PC 等热塑性复合材料中，然而这种生产方法技术复杂、设备投资较大，一条年产万吨复合片材的生产线约需投资千万美元以上。

熔融浸渍也可采用拉挤技术，即采用一种特殊结构的拉挤模头，使纤维束经过这一充满高压熔融的模头时，反复多次承受交替的变化，促使纤维和熔融强制性地浸渍，达到理想的浸渍效果，但这一方法只能用于生产长纤维增强粒料（长度一般切割成 6~10 mm）而非片材。对于热塑性复合材料，熔融拉挤是最传统的方法，也是比较可取的方法。其缺点是预浸渍材料僵硬，悬垂性不好，且与模具的切合不好，浸渍效果不十分理想，易出现孔隙等。

(3) 反应浸渍制备技术

反应浸渍制备技术是利用单体或预聚体初始分子质量小、黏度低及流动性好的特点，使纤维与之一边浸润、一边反应，从而达到理想的浸渍效果。采用反应浸渍技术要求单体聚合速度合适，反应易于控制。目前仅主要对聚氨酯、尼龙 6 等一些可以进行阴离子型聚合的体系进行了研究，存在的主要问题是工艺条件比较苛刻、反应不易控制，尚不具有实用价值。

(4) 粉末工艺法

粉末工艺法是将粉状树脂以各种不同方式施加到增强体上。这种工艺生产速度快，效率高，工艺控制方便，在一条生产线上可以浸渍广泛的树脂基体，其中一些方法在国外已经完成由研究向生产的转化。根据工艺过程的不同及树脂和增强体结合状态的差异，粉末预浸法可分为以下几种方法。

1) 悬浮液浸渍法　悬浮液浸渍法是制备纤维增强热塑性树脂基复合材料的一种相对新的工艺方法。这种工艺是将树脂粉末及其他添加剂配制成悬浮液，增强纤维长丝经过浸液槽中，在其中经悬浮液充分浸渍后，进入加热炉中熔融、烘干。也可通过喷涂、刷涂等方法使树脂粉末均匀地分布于纤维增强体中。经过加热炉处理后的纤维/树脂束可制成连续纤维预浸带或短切纤维复合材料粒料。另一种是由热塑性树脂粉末、短切增强纤维、分散剂、表面活性剂、絮凝剂、黏合剂、抗泡剂等组分组成的稳定悬浮体系，再用造纸法利用现有的造纸设备生产增强热塑性片状模塑料，进而可用于模压或其他各种加热成形方法。这种方法工艺简单，生产效率高，成本低，具有广泛的适用性，可应用于各种热塑性树脂基体，可有效地控制产品质量，适于生产大型制品，是一种很有发展前途的工艺方法。

2) 流态化床浸渍工艺　流态化床浸渍工艺是使每束纤维或织物通过一个有树脂粉末的流态化床，树脂粉末悬浮于一股或多股气流中，气流在控制的压力下穿过纤维，所带的树脂粉末沉积在纤维上，随后经过熔融炉使树脂熔化并黏附在纤维上，再经过冷却成形阶段，使其表面均匀、平整，冷却后收卷。这种工艺设备简单、投资少、操作容易掌握，可以连续生产，树脂利用率高，预浸树脂含量可多可少，也适用于热塑性树脂和热固性树脂。

高分子聚合物特别是新型热塑性树脂，多是电阻率很高的电介质，只有处在一个特殊的带电环境中，才能带上电荷。采用静电发生器产生的电场，使附近的空气电离，形成电离区，静电电压强度越大，空气的电离程度越厉害，使带电的空气与树脂粉末接触，粉末即可带电。静电流态化床工艺是在流态化床工艺的基础上，增加了静电场的作用，使树脂粉末带电，从而大大增加了树脂在增强体上的沉积和对增强体的附着作用。带静电荷的干燥树脂粉末在气流作用下翻腾，纤维事先经过扩散器被空气吹松散后进入流化床，带静电的粉末很快沉积于接地的纤维上（沉积量由流化床电压和纤维通过的速率控制），再经烘炉加热熔化使粉末熔结在纤维的表面，最后在成形过程中使纤维得以浸润。

这种工艺能快速连续生产热塑性浸渍带，纤维损伤少，聚合物无降解，有成本低的潜在优势。粉末浸渍技术的不足之处是浸润仅在成形加工过程中才能完成，且浸润所需的时间、温度、压力均依赖于粉末直径的大小及其分布状况。

(5) 悬浮熔融法

根据树脂情况选定合适的悬浮剂，配成悬浮液，让纤维通过悬浮液，使树脂粒子均匀地分布在纤维上，然后加热烘干悬浮剂，同时使树脂熔融浸渍纤维，从而得到需要的预浸带。

(6) Atochem法

这个方法将黏附有热塑性树脂粉的增强纤维进一步密封包在同种树脂或低熔点树脂的套子里，形成连续柔软的纱束，可以纺织成各种形式的织物，然后直接铺层成形。这个方法称作Atochem法。该方法的缺点是由密封纤维束制成的复合板层可能包含有过多的富树脂区。

(7) 混合纱法

混合纱法是将热塑性树脂纺成纤维或薄膜带，然后根据含胶量的多少将一定比例的增强纤维和树脂纤维束紧密地合并成混合纱，再通过一个高温密封浸渍区，将树脂纤维熔成连续的基体，该法的优点是树脂含量易于控制，纤维能得到充分的浸润，因此，可以直接缠绕成形得到制件，是一种很有前途的方法。混合纱技术的最大优点是具有良好的加工性能，可以编织成各种复杂形状，包括三维结构，也可以直接缠绕，制得性能优良的复合材料制品。但由于制取极细的热塑性树脂纤维（$< 10\ \mu m$）非常困难，同时编织过程中易造成纤维损伤，限制了这一技术的应用。

(8) 纤维混编法

根据未经任何化学处理的纺织品具有良好的柔软性和悬垂性的特征，开发了纤维混编技术。纤维混编法即先将热塑性树脂加工成纤维，该纤维再与增强纤维混编，编成带状、空心状、二维或三维等几何形状的织物，以此代替增强纤维

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

浸渍树脂这一工序，此后再进入下一道加工工序的生产预浸渍材料的方法。制得的混编织物使用非常方便，质地柔软，具有良好的成形加工性能，可编织成所要求的产品界面形状，也可以直接使用。只要按要求铺制成规定的厚度，加温加压冷却后，即可制得所要求的复合材料。这种方法的优点：一是可适应各种编织形式，为热塑性树脂基复合材料的设计提供了较大的自由度；二是自动化程度高；三是材料选择范围广泛，任何可编织的纤维和可纺丝的树脂都可用于混编，大大扩大了热塑性树脂基复合材料的范围。

混杂方法有拼捻法、缠绕编织法和共编织法三种。拼捻法是将增强纤维与热塑性树脂纤维以单丝互相紧密地混杂；缠绕法是用热塑性树脂纤维缠绕增强纤维的一种方法；共编织法是用连续增强纤维和热塑性树脂纤维共同编织制成的共编织物。目前，复合纱的制备主要有两种方式，一种是将多种纤维均匀地相互夹杂，另一种是将树脂纤维缠绕在增强纤维上。二维织物的制备主要通过将混杂后的复合纱或未经混杂的树脂纤维、增强纤维纺织成二维织物。前者称混杂编织织物，后者称共编织物。

(9) 包缠纱法

包缠纱法就是以纤维的形式，按照所要求的比例，将增强纤维与热塑性树脂短切纤维机械地结合起来而获得的。在此类预浸渍材料中，增强纤维作为芯纱，处于伸直的状态且纤维之间保持平行，外层包覆着非连续纤维形式的热塑性树脂。热塑性树脂纤维以机械的方式相互纠缠，形成覆盖层，将增强纤维裹在中央，形成了具有包缠结构的线状预浸渍材料（简称包缠纱）。在加热将热塑性树脂熔融前，包缠纱可始终保持良好的柔性。在此基础上，将其进行缠绕或其他的纺织加工，可制得二维或三维形式的预浸渍材料，例如可编织成具有不同截面形状的预成形件。包缠纱的结构良好的编织性能，可以编织成各种织物，并以织物的形式直接使用。只要按要求铺制成规定的形状和厚度，加温和加压冷却后，即可制得复合材料构件，也可用于拉挤和缠绕。

(10) 薄膜层叠法和镶嵌法

该法实际上是纤维浸渍与复合材料成形同时完成。先将热塑性树脂热熔制成衬有脱模纸的薄膜，铺层时撕去脱模纸与织物或增强纤维交替铺置，然后加热加压将树脂压入纤维区制成复合材料。该方法比较简单，但用这种工艺制成的复合材料，由于熔体的黏度太高，不能很好地浸渍织物或纱，因而要加工低孔隙含量的复合材料很困难，且仅能用于模压制品的加工。也有人认为，如果合理地选取压制参数，则可以利用这种方法生产出高质量的复合材料。例如，A10攻击机的内侧襟翼的加强筋和蒙皮就是GF/PPS薄膜层叠预浸渍料预压制的。

就目前的工艺状态看，上述各种浸渍工艺，没有一种是十分完善的，或者明显优于其他的浸渍工艺，由于不同的应用领域要使用不同的材料，必须根据所用的材料选取最佳的工艺。

2　非连续纤维复合材料制造技术

在过去几十年里，热塑性塑料材料得到迅速发展并逐步实现了商业化。由于高分子材料的分子质量必须超过某个临界值时才能显示一定的力学性能，因此具有商业价值的热塑性塑料材料几乎都具有较高的黏度。而热塑性塑料的工艺性与其高熔体黏度密切相关，高熔体黏度导致纤维取向难于控制、无纤维填充空区以及高能源消耗。对于非连续纤维增强热塑性树脂基复合材料来说，这些问题非常值得关注。下面对一些经常使用的非连续（短纤维和长纤维）纤维增强热塑性树脂基复合材料的成形技术进行一些介绍。

(1) 注射成形技术

注射成形工艺是热塑性树脂基复合材料的主要加工方法之一，历史悠久，应用最广。其优点是成形周期短，能耗低，产品精度高，一次可成形复杂及带有嵌件的制品，一模能生产几个制品，生产效率高。缺点是不能生产高性能连续纤维增强复合材料制品以及对模具质量要求较高。这种技术主要用来生产各种机械零件、建筑制品、家电壳体、电器部件、车辆配件等。注射成形工艺的核心是模具。不同的产品可以有无限多的形状，根据特殊需求可以设计出各种模具构造，从而模具的设计和生产也是多种多样的。模具很多参数是共同和基本的：半模、浇口、热交换系统、表面处理、排气口和模具强度。下面将分别介绍注射成形加工工艺过程和相关模具部件。

1) 注射成形过程　通过混合技术（如挤出混合技术）使纤维和基体达到均匀混合，得到固化后的均匀混合料后切成细粒并用于注射成形。在非连续纤维增强热塑性树脂基复合材料注射成形过程中，首先将粒料通过喂料口加进已加热的注塑机料筒；在注塑机的料筒里，粒料中的基体被加热到超过其熔点（半晶态基体）或软化点（无定形树脂基体）的某一温度；这个过程产生一个由软化后的聚合物和增强纤维混合组成具有流动性的熔体；之后，这个熔体经注射机螺杆转动往前推进并继续混合；最后，这个熔体抵达料筒末端并在高压下通过一个小小的喷嘴注塑到金属模具中。这个模具在低于固化点的温度下维持一定时间，当复合材料部件固化后，将模具打开并取出部件。这样就完成了一个注射成形过程。然后，模具关闭准备下一个注塑循环。这个工艺过程的示意图如图8.2-2所示。

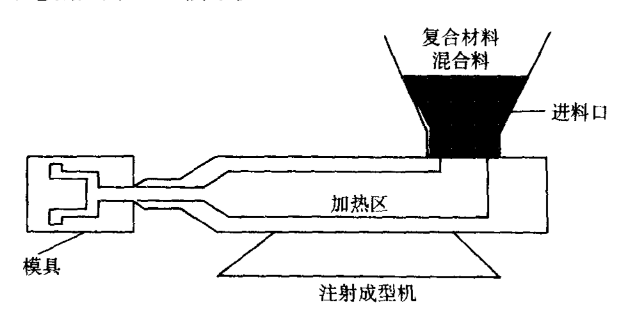


图8.2-2　注射成形工艺示意图

注射成形技术生产效率高，常用于大批量小型部件的生产。因为模具通常非常昂贵，生产要求高质量的部件非常值得利用这项技术。这种成形技术已广泛用于非连续纤维增强热塑性树脂基复合材料试样和制品。注射成形工艺制备非连续纤维增强耐高温热塑性树脂基复合材料的工艺参数如表8.2-1所示。一般来说，复合材料由于纤维的存在成形温度要高于基体本身的成形温度，并随纤维含量的增加成形温度一般需要略有增加。

2) 半模　每个模具由两个半模组成，它们夹在一起就构成了模具的模腔空间。模具内形貌与最后成形的产品形貌正好相反。从模腔中间的隔层去掉一些材料可以很容易增大制品的尺寸。相反地，要给模腔中间隔层加一些材料来减小制品的尺寸却是非常困难的。所以，从一开始就应该考虑好制品需要的尺寸变化。在设计中我们可以一开始使用较小的模具空间，然后再逐步增大它。通常，一个空的（或凹型的）半模可以形成部件的外部形状，所以叫做型腔。和它对应的半模是凸形的，形成部件的内部形状，所以把它叫做型芯。然而，“型腔”和“型芯”有时可能产生误导。例如，当我们说到磁盘或塑料刀的模具时，模具的两个半模是相同

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

的，都是凹型的。

表 8.2-1 非连续纤维增强耐高温热塑性树脂基复合材料注射成形工艺参数[①]

工艺参数	数值
机器类型	往复式螺杆
加工温度	310～420℃
成形压力	适中
螺杆速度	适中
后推压力	345 Pa
压缩比	1～3
收缩率/%	0.05～0.5

① 本表参数是针对耐高温热塑性树脂复合材料来说的，如PPS，PEEK，PEI，PAI和PES等。对于其他塑料如PP、PE和PA等，加工温度要低得多，如尼龙的加工温度在250℃左右，温度太高会使塑料材料退化，温度太低则加工成形困难。

型腔通常被认为是把树脂注射进入模具的一端，所以也被叫做“热端”。有时我们把它叫做“固定端”，因为它经常被固定在注射机的定压板上。通常型腔是由整块材料构成的，其中包括许多镶件。型腔里应该避免隆起的截槽，因为它们会在打开模具时阻止产品的弹出。如果产品设计需要这些截槽，型腔必须有拼块允许产品的弹出。在打开模具的时候，我们可以用凸轮、杆或角度针来固定住拼块。偶尔会使用两个以上的拼块，但由于模具构造复杂，这样的情形很少。很重要的一点是树脂的注入压强在模腔中产生的力会有让腔体打开的趋势。在整块材料构造条件下，产生的力被腔体壁承受，在有拼块的型腔中，力必须由型腔外部的一些辅助设施来承担，如当关闭模具的时候，固定在模具旁孔边的楔子就可以锁住半膜。

3）模具的表面处理　模具的表面处理使产品得到需要的形貌。合适的表面处理是非常重要的，因为这与打开模具让产品从模具中取出来或多或少有一定的关系。值得一提的是这种表面处理并不需要高度的光滑度，只要不妨碍产品被取出就行。有时我们还需要有一定的表面粗糙度甚至截槽来帮助固定制品。

模具表面太光滑甚至对弹出制品是有害的，它会让制品紧粘在光滑表面上（如PE注塑成形成盖子和容器时）从而取不出来。在这种情况下，需要用砂纸或进行喷砂处理以保证制品可以被顺利取出。

因为模具的成本很大程度上依赖于铣削加工、研磨和抛光处理操作的数量和类型，所以一开始就确定模具表面需要处理的类型和最小处理量是重要的。换句话说，如果铣削加工处理就足够的情况下就不要特别要求研磨和抛光处理。同样如果研磨处理就足够就不要特别要求进行抛光处理。这种考虑是非常重要的，它可以节省大量成本，尤其是专业的模具制品。

4）模具的强度　模具的强度是指模具使用的材料和结构设计需要使模具具有抵抗因为模具内部压力（注射压力）引起的爆裂和外力（夹持力）引起的模具变形的能力。这两个方面都非常重要，需要慎重考虑，因为它直接关系到操作者的安全。无论模具使用何种材料（钢铁、铝、锌、塑料、木材或其他），模具的构造必须足够坚固以防在注射过程中模具爆裂。

5）预加载和浇口　为了防止半模在工艺过程中打开，楔子必须尺寸合适。当模具关闭的时候，必须用一个比打开模具的力大得多的锁紧力以防拼块与模具的分离，这个称其为预加载。因为打开模具的力是注射压强和拼块在模具位移方向上的投影面积的乘积，所以我们希望拼块的面积越小越好。一个典型的例子是一个瓶子的模具，在它里面只有瓶颈口的面积是拼块，而不是整个型腔。

浇口可以是进料口或出料口，它们是冷流道模和热流道模的一部分。这里主要介绍冷流道模相关的浇口，主要有直浇口、针状浇口、边缘浇口和隧道式浇口。直浇口是第一个也是使用时间最长的浇口类型。它们主要用在大型产品方面，比如说桶，它要求大量的树脂。浇口在产品挤出后被切掉，从而留下一个大的难看的浇口痕迹。直浇口经常被转化为热浇注口，它几乎不会留下任何痕迹也不需要浇口切除。针状浇口经常在三板模具中使用。它们的浇口痕迹不明显，不需要修正浇口痕迹。在一个产品中可以有二个以上的针状浇口。边缘浇口也是一种老的浇口，但如今还有广泛的应用。它留下的痕迹经常是很小的。而其中的扇形浇口的痕迹几乎是看不到的。扇形浇口是浇口的宽高比非常大的边缘浇口。隧道式浇口与边缘浇口有些相似。它留下的痕迹很小，当模具打开，产品被取出来时浇口被自动去除。根据产品的类型不同，隧道式浇口形状可以是圆形、椭圆形和矩形。这种浇口被广泛应用。

很多年来热流道模具系统的使用很不普遍，主要原因是它的成本较高，并且对于不熟悉的人来说，操作非常困难。这里就不作介绍。对于有要求的专业人士可以参考相关资料。

6）热交换系统　热交换系统是指热塑性塑料在模具中的冷却。没有冷却系统设计的注塑模具是让产品直接在模具中冷却（一般是简单的实验模具），热量慢慢地释放给模具四周。有热交换系统的注塑模具的冷却是通过流过模具沟道中的冷却介质的流动来实现的。值得一提的是，冷却不是说冷却介质必须是冷的，最根本的是它必须要比塑件温度低。冷却介质可以是冷冻水，也可以是热水或热油。注射的塑料和冷却介质之间有一个温度差，这样就可以降低塑料的温度，直到它们足够坚硬到能从模具中被取出。

7）模具的排气　注射模具的排气系统是模具设计中非常重要的一部分，但不幸的是模具制造者总是忽略掉它，只是在模具检测后才补上。排气系统的重要性很容易理解，下面将详细叙述。

当成形材料进入模具中时，型腔中的空气必须被排出。当从模具中心注射成形一个产品时，空气在进入的塑料前面沿着边缘从模缝线逃出。如果注射速度较慢和模缝处的表面不密封，空气就可以很容易地被排出去。然而这样的模缝线导致的结果将是不断产生边角料。如果注射速度较快，空气将在被释放前被迫渗透进入到塑料材料中。空气进入塑料后被压缩并由此升温到一个极高的温度，常常高到足以燃烧塑料的边缘。这就是为什么我们经常可以在制品上看到棕色或黑色的斑点。同时压缩空气的存在会阻止塑料材料完全充满模具。这种情况的结果就有可能导致产品的报废。

模缝线的排气很简单，型腔四周有一个或几个排气槽可以让空气排出去。或者在腔体周围设一个通天排气管。通天排气管的排气功能较好，但它是牺牲型腔和型芯之间的支撑面积得到的。如果锁紧力不被有效控制或支撑面积太小，这将导致排气系统的破裂。排气是模具工程中非常重要的工作，必须在模具规划的早期考虑。产品的棱和死角尤其重要，因为它们将留存空气。如果它们在模缝线里面，排气口必须与通天排气口相连。如果排气口的机械移动不可行，在每个循环结束时都应该用压缩空气来把它们吹干净。如果这还不可行，排气销必须保证能进行定期清理。在少数情况下，排气可以使用真空。排气通道与真空源相连，在注射前可以把空气从模具腔中排出。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

(2) 模压成形

尽管模压成形常用于热固性树脂基复合材料的制备，但也是制备热塑性树脂基复合材料的制造技术之一。对于非连续纤维增强热塑性树脂基复合材料，将复合材料原料（通常是粒料或切成的短棒）放进一个已加热的模腔里，在压力和温度的作用下复合材料填充到模具的模腔中。这个工艺一般用于小规模制备热塑性复合材料产品，而且较为特殊。模压成形工艺如图 8.2-3 所示。

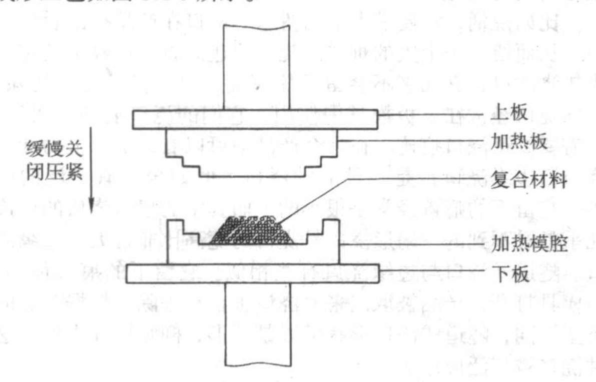


图 8.2-3 模压成形工艺示意图

模压成形工艺的模具因为设计简单，模具通常很低廉。另外，因为在成形过程中复合材料需要混合和搅拌，纤维长度能够得到保持。在成形过程中由于没有发生纤维重新取向，一般可以生产出均匀的制品。然而，相比于注射成形工艺，其周期性过长和复杂外形制品不易制备。因为每一模腔都必须单独装料，这项技术对于小制品的应用不值得推荐。非连续纤维增强热塑性树脂基复合材料模压成形工艺与注射成形的特点对比见表 8.2-2。

表 8.2-2 非连续纤维增强热塑性树脂基复合材料注射、模压和层压成形技术对比

成形技术	纤维类型	复合材料原料类型	额定循环时间 /s	成形压力 /MPa	模具成本	工艺成本
注射成形	很短	粒料	20 ~ 240	70 ~ 140	高	低
模压成形	由短至长	粒料、片状、短切棒状	数小时	7 ~ 35	中	高
层压成形	短切纤维毡	片状	30 ~ 300	14 ~ 41	中 – 高	中

(3) 层压成形技术

层压成形技术是一项快速的成形工艺，常用于非连续玻璃纤维和碳纤维等增强热塑性复合材料制品的成形。这种工艺实际上是一种快速的模压成形工艺。在整个工艺过程中，首先将预先切割好的热塑性复合材料片材放置在一个大小合适的炉子中加热至高于基体树脂的融化或软化点 25 ~ 50℃的温度，然后将经加热的片材堆叠并快速转移到一个在水压或机械压力下的模腔里。在压力作用下，基体树脂流动并填充整个模具（见图 8.2-4）。

因为模具很好地保持在基体树脂凝固点以下的温度，制品可以快速凝固，当制品具有充分的刚度时可以被取出。在冷却和凝固的过程中压力保持不变。因为纤维的长度得以保持，这种成形技术适合生产高强和高冲击性能的制品，而且制造周期短，可与注射成形技术媲美。这个制造技术与注射成形工艺比较见表 8.2-2。

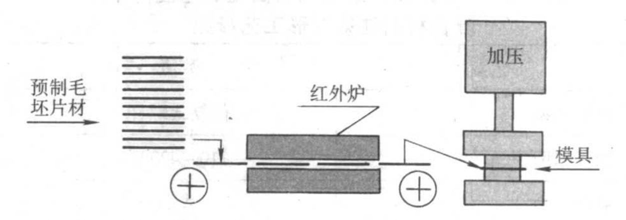


图 8.2-4 层压成形工艺示意图

(4) 挤出成形技术

挤出成形是热塑性复合材料制品生产中应用较广的工艺之一。其主要特点是生产过程连续，生产效率高，设备简单，技术容易掌握等。挤出成形工艺主要用于生产管、棒、板及异型断面型等产品。增强塑料管、玻纤增强门窗和异型断面型材，在我国有很大市场。挤出成形工艺过程是利用挤出机给复合材料加热得到熔体，并将复合材料熔体沿挤出机料筒向下传输。在挤出机的末端，熔体在压力下被强迫通过一个喷嘴并冷却固化得到所需的复合材料。这种工艺可用于大量制造非连续纤维增强热塑性树脂基复合材料结构件。挤出成形工艺示意图如图 8.2-5 所示。

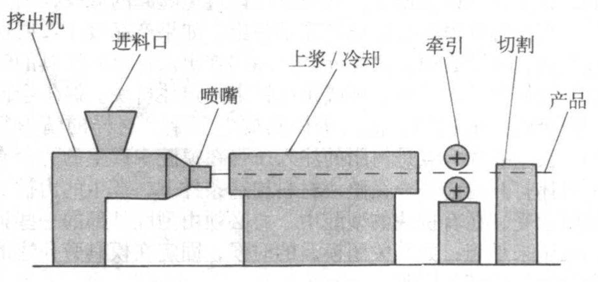


图 8.2-5 挤出成形工艺示意图

(5) 连接和固定

热塑性树脂基复合材料不像热固性复合材料制品一样不能通过加热与其他物品进行连接。由于热塑性树脂基体的热塑性的特点，在通常情况下可以被熔化。因此，除了胶黏剂连接和机械连接之外，对于热塑性树脂基复合材料来说还可以考虑更广泛的粘接技术。

这些连接技术包括电磁连接、摩擦连接、无线电密封连接、热焊和超声波焊连接。尽管这些方法不同，但本质上它们都涉及熔融连接工艺。在每一项技术中，能量被提供给要连接的热塑性复合材料。能量引起热塑性树脂基体的局部熔融，并从而可以达到两部分的交界面连接的目的。由于能量能够被聚焦在某一点上，熔融和连接是局部的，因此容易被控制。这些连接技术提供了快速、简易、经济的连接方法，多数热塑性复合材料可以通过这些技术很好地与其他物件连接。当然，即使有上面的这些连接技术，传统的胶黏连接和机械连接始终是最广泛使用的热塑性塑料材料的连接方法，并将在连续热塑性树脂基复合材料制造技术中介绍。

(6) 计算机辅助工艺与质量保证

通过计算机的辅助，可以大批量生产非连续纤维增强复合材料制品。生产设备注射成形机的自动化可通过计算机控制，从而可以大大提高生产效率，计算机的辅助工艺的成功主要取决于传感器和传感技术的有机结合，并且将伴随机器人技术和非线性控制理论的发展而发展。

非连续纤维增强热塑性树脂基复合材料的质量/性能问题与模具设计和工艺过程密切相关。我们经常可以发现由于不适当的模具设计或工艺过程，得到的复合材料性能不很理

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

想。合理的模具设计和工艺操作过程必须考虑纤维的破损、纤维方向、熔体流动和焊接线等情况，尽量避免纤维破损、控制纤维方向和熔体流动及焊接线，从而可期望得到较好的复合材料综合性能。

3　连续纤维复合材料制造技术

连续纤维复合材料相对于非连续纤维复合材料具有更高的强度和刚度。尽管连续和非连续热塑性复合材料的制造技术有某些相似之处，然而由于纤维长度的不同，连续纤维复合材料的成形工艺与非连续纤维复合材料的成形工艺有很多的不同。下面将介绍连续纤维复合材料的成形工艺。

(1) 层压成形技术

平面任意取向连续纤维增强热塑性预浸渍片材的加工过程，通常是通过一个快速模压成形方法即层压成形方法来实现的，这个加工工艺与非连续纤维的层压成形工艺是相似的，如图 8.2-4 所示。在这个成形过程中，连续纤维复合材料预浸渍片材在烘箱中加热到高于基体树脂的熔融/软化温度的20~40℃。然后，将经加热的片材叠合在一起并迅速传送到一个配有快速闭合压床的金属模具中。当压床闭合时，复合材料填满模腔。填充所需的压力在10~41 MPa之间，在整个冷却固化过程中保持这个压力。当模具的温度冷却到低于基体树脂的熔融/软化温度时，基体会迅速冷却固化。

层压成形工艺的循环时间长短依赖于部件设计和模具壁厚。厚部件需要较长时间散热使部件获得足够的刚性便于脱模。模具设计和壁厚影响复合材料流动。模具设计要避免锐角，因为这不利于高分子材料的快速冷却和固化，厚壁则有利于熔体材料的流动。层压成形工艺允许部件改变横截面厚度。由于在最后的部件中纤维长度能够维持下来，通过层压成形工艺可以制造出高强和优良冲击韧性的零部件，在这方面层压成形制造方法要比制造非连续纤维增强热塑性复合材料的注射成形法更有竞争力。

(2) 铺层成形技术

连续纤维热塑性复合材料的各种层压板制品可以通过铺层成形技术来制得，如图 8.2-6 所示。铺层成形工艺过程中需要对层合板进行加压，加压的目的是使制品的结构密实，防止分层并驱除因水分、挥发物、溶剂和固化反应的低分子产物形成的气泡，挤出多余的树脂，并使制品在冷却过程中不发生变形等。铺层加压固化方法包括平板热压法、压力袋法、真空袋法、热压罐法和液压釜法等。制造层合板所需压力需要根据聚合物基体和产品的形式来定，一般在 0.7~2.0 MPa 的范围内。

用平板热压法固化制品需要一个高度平坦和尺寸稳定的平台或利用辅助材料使整个过程中的压力分布均匀，采用正压力模具或上下具有金属平板的显像祯面模具进行热压成形。由于不需要化学固化，所以热压成形的整个过程非常迅速。先将聚合物基体加热至熔融状态，运用压力使各层牢固地结合在一起，层合板在压力条件下固化。层合板也可以在压力下直接冷却，或者迅速传送到一个冷压床上，然后重新施压。

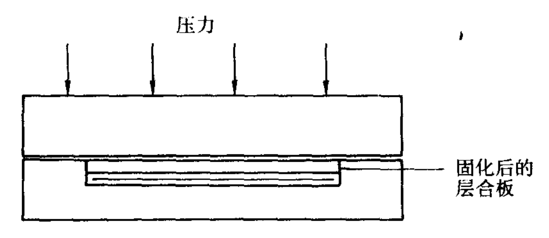


图 8.2-6　铺层成形工艺示意图

用压力袋法固化制品是通过向压力袋通入压缩空气来对制品加压，压力通过压力袋均匀地沿法线方向作用到制品表面。由于压力较高，对模具的强度和刚度要求较高，还需要考虑传热效率，故模具一般采用轻金属制造。加热方式通常通过电阻丝采用模具内加热的方法。压力袋法设备简单，可适用各种尺寸的制品。

真空袋法和热压罐法也同样被用来生产高质量的层合板。这些工艺的热压温度依赖于复合材料热塑性基体的性质。由于热压温度明显地比热固性复合材料的温度要高，所以就需要耐更高温度的制袋材料和密封材料。生产高性能热塑性复合材料，热压罐法的温度需要高达316~427℃，压力达到0.69~1.38 MPa。用真空袋法或热压罐法进行热压成形时，热压温度比聚合物基体的熔融/软化温度高出10~38℃。为了获得良好的纤维/基体结合，压力要一直持续到温度降至基体固化点为止。

此外，液压釜法也被用来生产高质量的层合板。这个方法是通过水温和水压对制品加温加压，同时还应对工件抽真空排气。液压釜是一个直立放置密闭的釜体，内部冲水作介质。经液压釜固化的制品致密性好。

(3) 隔膜成形技术

隔膜成形就是将热塑性预浸渍材料叠合在一起构成预先设定的形状，然后加温固化制备复合材料构件的一个成形技术。这个技术用来制造具有特殊轮廓的构件，而不是简单的平直层合板。在这个工艺过程中，预浸渍材料被放置在两个密封的、可发生塑性形变的薄铝片中间。在复合材料层间抽真空，整个夹心材料被加热到聚合物的熔融/软化温度以上，并施加静压力使夹心材料顶住具有预先设置形状的模具。这个工艺与铝或钛的超塑成形工艺相似。在金属超塑成形过程中，这些金属被加热并经塑性变形达到所需要的形状。在热塑性隔膜成形过程中，在加工温度条件下，复合材料变软、变柔并发生变形和固化。金属膜片和复合材料都是在相同的温度和压力条件下成形的。

(4) 热压成形技术

这种工艺就是将已固化的平直层合板进行加热，最后在压力下成形。这个工艺分两步完成。首先，将热塑性复合材料层合板加热到聚合物基体熔融/软化温度以上；然后，利用成形技术按预设的形状将材料热压成形。由于层合板中增强纤维具有方向性，这些方向将在最后的部件中保留。编织纤维布和单向预浸渍材料在热压成形工艺制备层合板工艺中被广泛采用。

热压成形示意图见图 8.2-7，先将层合板放在加热炉的支撑架上进行加热，然后迅速将它们传送到配套的模具中，并在此最终成形。模具在一定的均匀压力条件下闭合使软化的层合板与模具的形状一致。所需的压力可以通过气压、液压或机械压力来获得。循环周期以分钟计算，包括层合板的加热、模具闭合、成形、冷却所需时间。层合板加热所需时间依赖于层合板厚度和加热炉参数，而模具的闭合和成形时间依赖于层合板的厚度和机床结构。

(5) 挤拉成形工艺

尽管挤拉成形过程主要与热固性聚合物复合材料有关，这一成形过程经过改进也用于连续纤维增强热塑性复合材料的制备。如图 8.2-8 所示，这一过程主要是通过将复合材料牵引经过一个加热的模具，从而生产出具有连续纤维长度的等截面板材。与热固性材料挤拉加工工艺相比，挤拉过程中一个重要的区别在于模具所需温度。热塑性挤拉过程所需模具温度比热固性挤拉过程所需温度高得多。这两种不同类型材料的挤拉过程中的第二个不同点就是，由于热固性材料是化学交联固化的，所以它们可以在模具温度条件下脱模。而热塑性挤拉板为了避免在离开模具时发生变形，必须在低于

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

成形温度时才能离开模具。

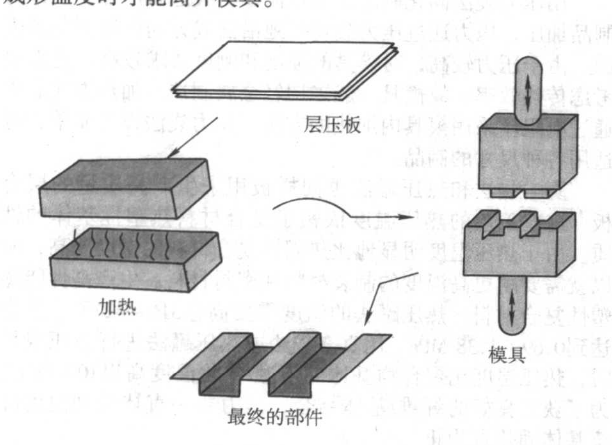


图 8.2-7 热压成形工艺示意图

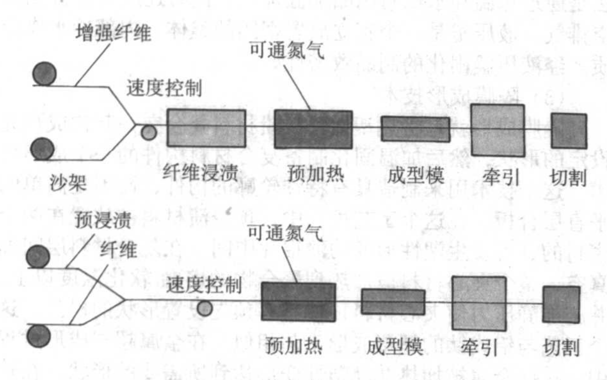


图 8.2-8 挤拉成形工艺示意图

通过定向排布的单向纤维预浸渍料、交叉排布和以一定角度排布的预浸渍料片材可以生产制得挤拉产品。织物预浸渍料和随机配合预浸渍料也可以被用于热塑性挤拉工艺。为了防止模具表面的摩擦引起纤维变形，在板的最外层要求使用单向预浸渍料的单板层。

挤拉成形过程中由于热塑性材料在模具中的挤拉不受化学固化反应的影响，所以热塑性材料的挤拉速率比热固性材料的挤拉速率快得多。虽然目前由于热传递速率的影响，热塑性材料的挤拉速率仍比较慢。一旦发展了更加先进的加热和冷却技术，热塑性材料的挤拉速率将会显著提高。

(6) 纤维缠绕成形工艺

尽管长纤维缠绕法是目前发展较晚的制备热塑性复合材料的方法之一，但这一方法在热塑性材料的制备上的应用已经成为工业界以及高等院校实验室的研究热点。热塑性复合材料长纤维缠绕法的主要目标是在缠绕过程中使损伤结构压实，可以避免产生在使用热固性复合材料时由于冗长的小柱缠绕固化循环时间而引发的损伤。热塑性复合材料的长纤维缠绕法的另一个优点是可以在凹面上进行缠绕，并且不受树脂储放时间的限制。

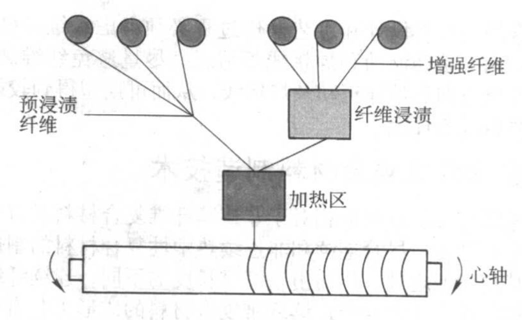


图 8.2-9 纤维缠绕工艺示意图

热固性复合材料缠绕所用的基本设备都可用于热塑性复合材料，如图 8.2-9 所示。不同的是热塑性复合材料缠绕需要添加一个加热源将预浸渍料加热到熔融/软化温度以上，并且需要利用压实技术使进入的预浸渍材料压实融合。在这一过程中可以利用超声波、激光、聚焦红外线、传导和对流等加热技术进行局部加热；可以利用牵引、加热滚筒和滑动装置等压实技术来提供在线压力。

尽管热塑性复合材料的长纤维缠绕法相对来讲还不成熟，制造者和设备生产者已经在热塑性材料的传热方面做了研究，这一研究将使缠绕过程中的加热和压实结构分离。在热塑性材料的缠绕中通常会产生环状损伤，并且在压实过程中还曾出现过螺旋图形。利用热塑性材料缠绕和后加工（压热器法/真空袋法）压实相结合，能够生产出纤维性能可以保持95%～100%的长纤维压力容器和管。

(7) 热塑性复合材料的连接技术

连续纤维增强热塑性复合材料的连接方法很多，举例如下。

1) 铆接 用于热塑性复合材料铆接用的铆钉，一般都是用连续纤维增强热塑性塑料制造，最好是用拉挤棒材制造。施工时，铆钉预热到可以加压塑变的温度，铆钉与孔径应能严密配合，不能大，也不能小。也可以用金属螺栓。铆接的优点是耐冲击性好，无电化学腐蚀，价格便宜。

2) 焊接 热塑性复合材料的焊接处理，是将被连接材料的焊接表面加热到熔化状态，然后搭接加压，使之接成一体。复合材料焊接原理与塑料焊接相似，但必须注意焊接处的纤维增强效果不能降低很多。

3) 管件对接焊 热塑性复合材料管的对接焊方法有直接对接和补强对接焊两种。这种连接方法的优点是工艺简单，可在现场施工，不需对管件进行机械加工，连接强度高，不易断裂。缺点是成本高，工艺要求严格，要保证尺寸紧密配合。

4) 缠绕焊接 用预浸带沿焊缝手工或机械缠绕，同时用火焰喷枪对接触点加热熔融，使之与被连接件粘牢。选择预浸带时，要注意纤维的方向和含量。此法较实用，被连接材料能保留较好的性能，但易出现加热不均的现象。

5) 薄板超声波焊接 此法是用超声波对被连接处进行加热焊接，一般能够获得较高的连接强度。

编写：傅绍云（中国科学院理化技术研究所）

第3章　热塑性聚合物基复合材料基本性能

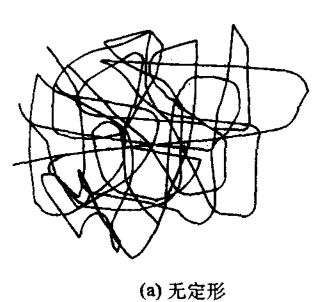
热塑性树脂基复合材的料性能具有如下特点：①各向异性（三维任意分布短纤维复合材料显各向同性）；②不均质（或结构组织质地的不连续性）；③呈黏弹性行为；④纤维（或树脂）体积含量不同，材料性能有差异；⑤影响因素多，复合材料性能分散性大。树脂基复合材料的整体性能并不是其组分材料性能的简单叠加或者平均，这其中涉及到一个复合效应问题。复合效应实质上是原相材料及其所形成的界面相互作用、相互依存、相互补充的结果。它表现为树脂基复合材料的性能在其组分材料基础上的线性和非线性的综合。复合效应有正有负，性能的提高总是人们所期望的，但复合之后某些性能出现抵消甚至降低的现象也是不可避免的。复合效应的表现形式多样，其中两种重要类型为：混合效应和协同效应。混合效应也称作平均效应，是组分材料性能取长补短共同作用的结果，它是组分材料性能比较稳定的总体反映，对局部的扰动反应并不敏感。协同效应与混合效应相比，则是普遍存在的且形式多样，反映的是组分材料对复合材料特性的协同作用的结果。纤维增强热塑性树脂基复合材料性能主要由制造工艺、组元性能、纤维体积分数和纤维-基体界面性能决定，在某些情况下还由纤维方向和纤维长度决定。在复合材料制品设计过程中如果想利用发表的文献或制造商手册的性能数据，读者应该明白不同作者或不同企业在使用的测试方法上可能很不同。因此，通过各种途径得到的复合材料性能数据仅供参考，在设计时要做统计上的处理。

复合材料组元热塑性树脂基体和增强纤维的性能对复合材料性能的影响至关重要，复合材料的性能在很大程度上依赖于基体树脂和增强纤维的性能。复合材料的选材除了需要考虑成本、结构总体要求、制造工艺适合性、可靠性、使用期间可维护性、环境因素以及其他因素之外，复合材料性能的有关信息对具体应用要求进行选材和使用效果的评估非常重要。因此，本章将首先介绍典型热塑性树脂基体和增强纤维的基本性能，然后详细介绍非连续（短纤维和长纤维）纤维增强热塑性树脂基复合材料和连续纤维增强热塑性树脂基复合材料的基本性能。材料基本性能强度和模量是材料设计的最基本参数，因而给予了详细介绍，其他给出了一定的数据。蠕变和疲劳性能则将在后面相应的章节里给予详细介绍。

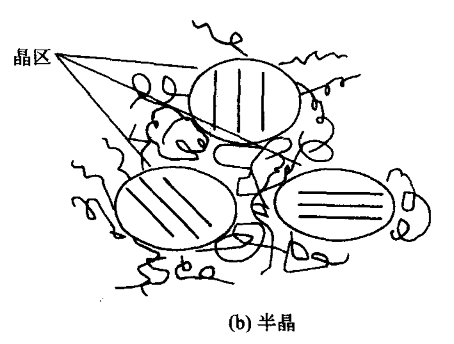
1　热塑性树脂基体材料的基本性能

（1）热塑性树脂基体材料的形态

热塑性塑料根据形态不同可以分为无定形热塑性塑料和半晶态热塑性塑料。图 8.3-1 是无定形和半晶态热塑性塑料的示意图。如果高分子任意排布，就叫无定形（非晶态），这可以根据它们的透明性来鉴别。如果分子在一些区域有一定的排序，就叫半晶，它们是不透明的。对于半晶态热塑性塑料，因为高分子被缠绕，完全晶化是不可能的。这意味着在晶化区域之间仍有无定形区域。晶化程度依赖于材料本身。链结构越简单，晶化程度越高（见图 8.3-1）。



(a) 无定形



(b) 半晶

图 8.3-1　无定形和半晶态热塑性塑料

在一定的应力作用下升高温度时，可以观察到这两种热塑性塑料的主要差异。图 8.3-2 表示对数模量与温度的关系，由此可以看出无定形材料在达到玻璃化转变温度之前，力学性能就开始逐渐降低，添加增强成分对改善材料的承载能力几乎起不到任何作用。结晶性材料在达到玻璃化温度（T_g）之前几乎没有变化，但在玻璃化转变温度（T_g）时，模量下降了 50% 或更多，添加增强成分时这种现象可以改善。一般来说，无定形高聚物在加工后具有较低的收缩和翘曲等优点，表现出更好的尺寸稳定性，而结晶性高聚物在高温下具有更好的耐溶剂性和承载能力。

（2）热塑性树脂基体的力学、物理和化学性能

力学性能：决定合成树脂力学性能的结构因素有以下五个：①大分子链的主价力；②分子间的作用力；③大分子链的柔韧性；④相对分子质量；⑤大分子链的交联密度。热塑性树脂与热固性树脂在结构上的显著差别在于前者的大分子链为线型结构，而后者的大分子链为体型网状结构。由于这一结构上的差别，使热塑性树脂与热固性树脂相比在力学性

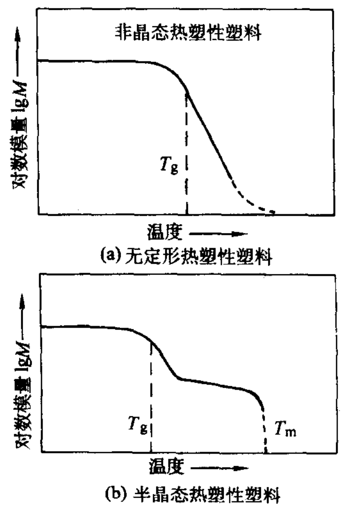


图 8.3-2　不同聚合物体系的对数模量与温度的关系

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

能上有以下几个显著特点：①具有明显的力学松弛现象；②在外力作用下，可具有相当大的断裂伸长率；③抗冲击性能好。

表 8.3-1 给出了一些高性能热塑性塑料在纯树脂状态下的拉伸性能。其中许多热塑性树脂都有足够高的模量值，可以对由树脂控制的复合材料性能如 0°压缩强度起到足够的作用。纯树脂基体材料的拉伸模量可以用于复合材料 0°压缩强度的理论预测。高的树脂拉伸强度有利于在复合材料承受外加应力时对基体裂纹提供足够的阻力。

表 8.3-1 一些高性能热塑性树脂的拉伸性能

树 脂	英文缩写及商品牌号	拉伸强度/MPa		模量/GPa	断裂应变/%
		室温	150℃	室温	
聚醚醚酮	Victrex PEEK	93.8	35.2	3.60	4.7
聚醚酮醚酮酮	PEKEKK（Ultrapek）	104	—	4.00	53
聚芳砜	Radel C	82.7	26.9	2.48	20
聚芳砜	Radel X	84.8	43.4	2.83	50
聚芳砜	Udel P-1700	70.3	41.4	2.48	>50
聚酰胺酰亚胺	Torlon C	166	124	3.65	15
聚醚酰亚胺	Ultem 1000	105	44.8	2.96	60
聚醚酮酮	PEKK	102	—	4.48	4
聚苯硫醚	Ryton PPS	90.3	—	3.79	7
聚芳基硫醚	PAS-2	100	—	2.76	7.3
聚苯硫醚砜	Ryton S PPSS	100	—	3.17	8
联苯基改性聚醚砜	Victrex HTA	86.2	—	2.25	19
聚酰胺酰亚胺	Torlon AIX-159	145	—	3.59	12
聚酰胺酰亚胺	Torlon AI-696	89.6	—	2.83	13
聚酰亚胺	Matrimid 5218	86.9	—	2.90	48.6
聚酰亚胺	Avimid K-Ⅲ	102	—	3.76	14
聚酰亚胺	Avimid N	110	—	4.17	6
聚醚酰亚胺	Cypac 7005	93.1	—	2.96	20
聚醚酰亚胺	Ultem D5001	94.5	—	2.90	20
聚酰亚胺	‘New TPI’	92.4	—	2.06	100
聚酰亚胺	‘New TPI’ annealed	78.6	—	4.91	10
聚酰亚胺	LaRC-TPI	114	—	3.52	3.1
聚酰亚胺砜	$PISO_2$	62.7	—	4.96	1.3
聚酰亚胺	$PISO_2$/LaRC-TPI(1:1)	—	—	—	—
聚酰亚胺	LaRC-CPI film	110~134	—	2.93~4.24	—

表 8.3-2 给出了通过紧凑拉伸试验所得到的热塑性树脂的断裂韧性值（G_{IC}），可以看出对于大多数热塑性树脂材料，其值通常都在 1 kJ/m² 以上。相比之下，目前应用于亚音速飞机上的复合材料基体环氧树脂在 177℃固化，较脆，具有低得多的断裂韧性值，为 70~120 J/m²。热塑性树脂断裂韧性值 G_{IC}一般也比现有的新型增韧环氧树脂高，后者的断裂韧性值为 525~960 J/m²，而相对于高温热固性聚酰亚胺如 PMR-15 及 LARC-160 而言，纯热塑性树脂断裂韧性值 G_{IC}则比其高更多。较高的断裂韧性值是热塑性树脂作为高性能复合材料基体的重要原因之一。表 8.3-2 也列出了热塑性树脂的缺口埃佐冲击能。这种方式测试的断裂韧性值与 G_{IC}试验并无直接联系，但是缺口埃佐冲击能值高于 53 J/m 是韧性材料的标志，可以看出高性能热塑性塑料多半为韧性材料。

表 8.3-2 一些高性能热塑性树脂的抗冲击韧性和断裂韧性①

树 脂	英文缩写及商品牌号	缺口埃佐冲击值/J·m⁻¹	G_{IC}/kJ·m⁻²
聚醚醚酮	Victrex PEEK	58.7	—
聚醚酮醚酮酮	PEKEKK（Ultrapek）	48	—
聚醚酮酮	PEKK	—	1.00
聚苯硫醚	Ryton PPS	42.7	0.53~0.88
聚芳基硫醚	PAS-2	42.7	—
聚苯硫醚砜	Ryton S PPSS	42.7	0.53~0.88
聚芳砜	Radel C	101	—
聚芳砜	Radel X	85.3	—
聚芳砜	Udel P-1700	69.3	2.50
联苯基改性聚醚砜	Victrex HTA	123	—
聚酰胺酰亚胺	Torlon C	—	3.40
聚酰胺酰亚胺	TorlonAIX-159	—	—
聚酰胺酰亚胺	Torlon AI-696	—	3.50
聚酰亚胺	Avimid K-Ⅲ	—	1.93
聚酰亚胺	Avimid N	42.7	2.45
聚醚酰亚胺	Ultem 1000	53.3	3.31
聚醚酰亚胺	Cypac 7005	53.3	—
聚醚酰亚胺	Ultem D5001	48	—
聚酰亚胺	‘New TPI’	85.3	—
聚酰亚胺	‘New TPI’ annealed	21.3	—
聚酰亚胺	LaRC-TPI	21.3	2.78
聚酰亚胺砜	$PISO_2$	—	1.40
聚酰亚胺	LaRC-CPI	—	6.65
环氧	3501-6 Epoxy	—	0.12,0.09,0.07
环氧	8551-7 Epoxy	—	0.96

① 读者应当注意新材料从实验阶段到商业化的发展过程中，树脂的再生性、连贯性、成形加工性问题会使性能发生变化。因此，读者在应用这些数据时，应当记住这些避免产生误解。在树脂材料间作比较时，应仔细做比较才能作出合理的判断。

热稳定性：无定形和半晶态热塑性树脂都可用作复合材料树脂基体。玻璃化温度（T_g）曾被用作无定形热固性树脂

使用上限温度的主要标准，同样地也可以用于无定形热塑性树脂上限温度的标准。但是对半晶态聚合物不适用。对无定形聚合物，当温度接近玻璃化温度 T_g 时，树脂软化并且聚合物分子链相互滑动，从而引起刚性和强度的急剧下降。对半晶态聚合物，在玻璃化温度时基体中只有无定形部分降低强度。基体中其余的晶态部分将经历一个逐渐的性能降低过程直到接近其熔点（T_m）。因此，半晶态聚合物在玻璃化温度 T_g 时会损失部分强度，但是仍保持一部分强度直到接近熔点。玻璃化温度以上残留强度的百分数依赖于聚合物中结晶部分所占百分数。确定树脂使用温度的另一个标准是其热变形温度（HDT）。需要说明的是当用纤维增强时这些温度值会提高，对半晶态聚合物更是这样。表 8.3-3 和表 8.3-4 列出了一些热塑性树脂的 T_g、T_m 和HDT温度值。因为树脂基体的加工性能与这些热性能有关，后面讨论加工性能时也给出了一些高性能热塑性树脂材料的热性能（见表 8.3-6）。

表 8.3-3 无定形热塑性塑料的玻璃化温度和热变形温度

树 脂	英文缩写	T_g/℃	HDT/℃
聚碳酸酯	PC	150	132
无定形聚酰胺	Amorph. PA	160	154
聚砜	PSU	190	175
聚醚砜	PES	220	203
聚酰胺酰亚胺	PAI	290	278
聚醚酰亚胺	PEI	217	200
环氧	Epoxy	200	180

表 8.3-4 半晶态热塑性塑料的 T_g、T_m 和 HDT

树 脂	英文缩写	T_g/℃	T_m/℃	HDT/℃
聚丙烯	PP	-10	165	60
聚酰胺	PA6.6	55	265	75
聚酯	PET	70	265	41
聚苯硫醚	PPS	90	280	135
聚醚醚酮	Victrex PEEK	143	343	156
聚酰亚胺	TPI（Aurum）	250	388	238

耐环境性能：热塑性树脂除了需要具有好的力学性能外，耐化学性和耐溶剂性也是必不可少的。应用于航空领域的复合材料特别是在压力条件下必须能抗航空液压油、润滑油和溶剂。表 8.3-5 给出了一些热塑性塑料的耐环境性能。

表 8.3-5 热塑性塑料的化学稳定性

树 脂	英文缩写	结构	水性液	氯化烃	酮类	酯类	吸水率/%
聚酰胺	PA6.6	半晶态	—	0	0	0	8
聚醚醚酮	PEEK	半晶态	0	0	0	0	0.5
聚苯硫醚	PPS	半晶态	0	0	0	0	0.5
聚醚酰亚胺	PEI	无定形	0	D	A	A	1.2
聚砜	PSU	无定形	A	D	A	A	0.9
聚酰胺酰亚胺	PAI	无定形	0	0	0	0	2～4
聚醚砜	PES	无定形	A	D	A	A	0.3
无定形聚酰胺	Am. PA	无定形	A	A	A	A	5
聚碳酸酯	PC	无定形	—	D	A	A	—

注：0 表示无影响；A 表示被吸收；D 表示被溶解。

(3) 热塑性树脂基体的加工性能

一般来说，因为热塑性塑料具有较高的相对分子质量和较大的熔体黏滞度，所以当其应用于制备复合材料时，制备温度要远远高于其玻璃化转变温度。对于高性能热塑性树脂基体，通常远在 300℃以上（见表 8.3-6）。相比之下，大多数环氧类热固性树脂复合材料的制备温度则较低，为 177℃（见表 8.3-6）。很多其他环氧的制备温度可以更低，有些甚至可以为室温。当用模压成形技术制备时，随加工时间的不同，热塑性复合材料的加工压力在0.7～2 MPa之间。制备复合材料时，为了得到好的复合效果和好的单丝润湿，常常要求较低的熔体黏滞度，这就要求有较高的加工温度。半晶态聚合物的 T_g 低于无定形聚合物的 T_g，但必须在半晶相的融化温度以上制备才能获得低的熔体黏滞度从而达到好的复合效果。这些塑料材料的最高使用温度由 T_g 或 T_m 决定，这取决于结晶度。也可通过分子质量控制，窄的分子量分布和应用合适的封端基来改进加工条件。热塑性树脂基复合材料的制备技术已在前面进行了详细介绍。

表 8.3-6 热塑性树脂的热性能和加工性能

树 脂	英文缩写及商品牌号	T_g/℃	T_m/℃	HDT/℃	加工温度范围/℃
聚醚醚酮	Victrex PEEK	143	343	156	350～380
聚酮	Victrex ITX	175	353	—	390～410
聚醚酮醚酮酮	PEKEKK（Ultrapek）	175	375	170	400
聚醚酮酮	PEKK	156,180	338	—	—
聚苯硫醚	Ryton PPS	90	285	135	315～340
聚芳基硫醚	PAS-2	215	—	—	329
聚苯硫醚砜	Ryton S PPSS	213	—	—	300～340
聚芳砜	Radel C	260	—	225	343～388
聚芳砜	Radel X	221	—	204	343～388
聚芳砜	Udel P-1700	190	—	174	350
联苯基改性聚砜	Victrex HTA	260	—	234	340～390
聚酰胺酰亚胺	Torlon C	275	—	—	350～400
聚酰胺酰亚胺	Torlon AIX-159	288	—	278	343
聚酰胺酰亚胺	Torlon AI-696	243	—	—	325～350
聚酰亚胺	Matrimid 5218	320～330	—	—	300～350
聚酰亚胺	Avimid K-Ⅲ	251	—	—	360
聚酰亚胺	Avimid N	340～370	—	—	350～400
聚醚酰亚胺	Ultem 1000	217	—	200	343
聚醚酰亚胺	Cypac 7005	230	—	—	—

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

续表 8.3-6

树 脂	英文缩写及商品牌号	T_g /℃	T_m /℃	HDT /℃	加工温度范围/℃
聚醚酰亚胺	Ultem D5001	—	—	206	—
聚酰亚胺	'New TPT'	250	388	238	400
聚酰亚胺	'New TPT' annealed	250	388	260	400
聚酰亚胺	LaRC－TPI	264	275～305	—	350
聚酰亚胺砜	$PISO_2$	273	—	—	350
聚酰亚胺	$PISO_2$/LaRC－TPI(1:1)	—	—	—	350
聚酰亚胺	LaRC－CPI	217～229	345～354	—	365～400
环氧	3501－6 Epoxy	193	—	—	177
环氧	8551－7 Epoxy	156	—	—	177

2 增强纤维的基本性能

商业纤维截面一般是圆形或近似圆形，各种增强纤维的性能如表 8.3-7 所示。除硼纤维外，大多数纤维的单根纤维直径在 5～40 μm 范围内。硼纤维的单根纤维直径是 140 μm，所以它有高的抗屈曲力。通常来说，纤维较脆易断，断裂伸长率比较低（1%～5%），显示线性或近似线性的应力应变曲线。尽管它们的平均拉伸强度很高，但强度的变化范围很宽。一些纤维如碳纤维和芳纶有很高的各向异性特性，另外一些纤维如玻璃纤维和硼纤维是各向同性的。碳纤维和芳纶的各向异性意味着它们的轴向和径向线胀系数会有很大的差异（见表 8.3-7）。有意思的一点是碳纤维和芳纶的轴径向线胀系数正好相反，利用这点我们可以设计出线胀系数为 0 或接近 0 的复合纤维。芳纶有很高的拉伸强度，但它们的压缩强度却很低。所以它们不能应用在需要承受高压缩载荷的地方。芳纶和聚乙烯纤维都是有机纤维，所以跟别的纤维比，最高使用温度较低。

在复合材料的某些特定应用下，纤维的抗轴压特性是很重要的。到目前为止，铝纤维、硼纤维、SiC纤维和PAN基碳纤维是高压缩强度纤维的代表。玻璃纤维的测试显示玻璃纤维也可能有高的压缩强度，然而玻璃纤维的高压缩强度在复合材料中通常是不能实现的。碳纤维的压缩强度随着纤维的拉伸模量和纤维前驱体材料的不同会有变化。通常情况下，就相同的模量而言，PAN基碳纤维的抗压强度比沥青基碳纤维的要高一些，两种碳纤维的抗压强度都随着模量的增加而下降。所有的聚合物纤维的压缩强度都比较低。无机纤维和碳纤维在压缩时都要产生灾难性的破坏，然而所有的聚合物纤维在压缩时却出现扭曲。许多纤维的最大拉伸性能可以预测，理论预测的PBO的拉伸模量是 670 GPa，长链聚乙烯纤维是 320 GPa，单晶石墨纤维的拉伸模量是1 050 GPa。玻璃纤维的拉伸模量根据组成的不同可以在40～120 GPa变化。随着SiO_2 含量的增加拉伸模量会下降。Kevlar149 的拉伸模量大约可以达到理论拉伸模量的75%。尽管估算方法有些不同，但各种估算方法得到的连续纤维的拉伸模量与理论预测值的差值都是在同一个数量级。

纤维拉伸强度通常随着纤维直径的增加而下降。这可能是因为随着纤维直径的增加，加工缺陷也相应增多的原因。纤维的拉伸强度被发现也随着测量长度的变化而变化。聚合物纤维都是有很高的分子取向度和高的晶化程度。在沿着纤维轴向方向存在很强的共价键，而在垂直轴向的方向聚合物分子是通过较弱的范德华力连接在一起，芳纶是个例外，因为它的垂直轴向的方向有氢键存在。所有这些纤维有很高的各向异性特性。沿着纤维轴向的拉伸强度和拉伸模量通常比横向的强度和模量要高一到两个数量级。在线胀系数中也可以观察到各向异性特性。碳纤维和长链聚合物纤维沿着纤维轴方向的线胀系数是负的，而在垂直轴的方向上的线胀系数是正的。这些纤维的固态结构是原丝状的。无机纤维包括玻璃纤维或大多数碳纤维都是没有蠕变的，几乎显示完全的弹性回复。芳纶显示较小的蠕变，它随着时间的延长而减小。高模量芳纶的蠕变更小一些。长链聚乙烯纤维的蠕变更严重一些，在高应力下它将无限地连续下去。Spectra 900 比 Spectra 1000 在蠕变方面更有优势一些。

表 8.3-7 用于复合材料的增强纤维的性能[①]

纤维		密度 /g·cm^{-3}	拉伸强度 /GPa	弹性模量 /GPa	压缩强度 /GPa	线胀系数 /$10^{-6}K^{-1}$	热导率 /W·(m·K)$^{-1}$	电阻率 /μΩ·m	断裂应变 /%
聚合物纤维	PBO	1.58	3.5～5.7	200～360	0.2	－7 到－10			1～2
	Kevlar 29	1.44	2.8	65	0.4				4.0
	Kevlar 49	1.44	3.5	125	0.4	－4.0 (59)	0.04		2.3
	Kevlar 149	1.47	3.4	185	0.4	－1.5			
	Nomex	1.38	0.5	10					22
	Spectra 900（聚乙烯纤维）	0.97	2.6	117		－9			
	Spectra 1000	0.97	3.0	170	0.17	－10			2
	Vectran HS	1.41	2.8	65					3.3
	Vectran M	1.4	1.1	53					2.0
	PBI	1.4	3.0	55～100					30
无机纤维	E－玻璃纤维	2.58	3.5	75	>0.8	4.9	1.04	10^3	4
	S－玻璃纤维	2.46	4.5	90	>1.1	2.5			
	硼纤维	2.5－2.6	3.5	415	5.9	4－8		8.3	
	尼卡隆纤维	2.8	2.8	200	3.1	3.1		10^7	

续表 8.3-7

纤维		密度 /g·cm^{-3}	拉伸强度 /GPa	弹性模量 /GPa	压缩强度 /GPa	线胀系数 /10^{-6}K^{-1}	热导率 /W·(m·K)$^{-1}$	电阻率 /μΩ·m	断裂应变 /%
	陶瓷纤维 440 (Al_2O_3, B_2O_3, SiO_2)	3.05	2.1	186		5.0			
	SiC (CVD)	3.0	3.45	400		5.7			
	Al_2O_3 纤维	3.7	1.7	350~380	6.9	6.8			
	石棉	3.1^d		169	2.5				
沥青基碳纤维	Amoco P-25	1.9	1.4	160	1.15		22	13.0	0.9
	Amoco P-100	2.15	2.2	725	0.48	-1.5 (9.4)	500	3.0	0.32
	Nippon NT-20		2.8	200					
	Nippon NT-60		3.0	595					
PAN 基碳纤维	T-300	1.76	3.2	235	2.88	-0.5 (12)	15	15	1.4
	T-1 000	1.82	7.1	295	2.76			14	2.4
	GY-70	1.96	1.8	520	1.06	-1.1		6.5	0.36
	AS4	1.80	3.6	235	2.69			15	1.6
	M60J	1.94	3.8	585	1.67	-0.9	75	8	0.7
金属纤维	不锈钢 (18-8)(直径 50~250 μm)	8.0	1.0~1.4	198		18.0			
	钨纤维 (直径<25 μm)	19.3	5.5	360		4.5			
	铍纤维	1.85	1.8	300		11.6			

① 线胀系数指纤维方向系数，括号内的为纤维横向线胀系数。

3　非连续纤维增强复合材料的基本性能

非连续纤维增强热塑性树脂基复合材料在过去 20 多年里发展非常迅速，并填补了航空航天工业中作为主要结构件的连续纤维增强复合材料和广泛用于非承载未增强聚合物之间的空白。在某些方面，如果界面结合良好，非连续纤维增强体系可以兼备各个组分工程材料的优点。如果纤维足够长，材料的刚度可以与相同纤维含量的连续纤维增强复合材料相接近。因而，非连续纤维增强复合材料主要应用于在设计中以刚性为主的二级承载结构，但是这些非连续纤维复合材料的强度必须显著地高于未增强的聚合物基体的强度。非连续纤维增强复合材料的另外一个优点在于其使用温度明显高于未增强体系。尤其值得注意的是非连续纤维增强结晶型热塑性树脂基复合材料，在纤维含量（质量分数）为 20% 时，其热变形温度比未增强体系可高出 80℃。因此，设计者有时也利用非连续纤维增强塑料的易加工性与连续纤维预浸渍材料一起发展了以连续纤维皮层材料包覆非连续纤维复合材料的杂化结构。

非连续纤维增强复合材料又分为短纤维复合材料和长纤维复合材料。短纤维复合材料经常由挤出和注射成形得到，在挤出和注射过程中纤维断裂变短，从而在最终复合材料制品中纤维长度较短，平均纤维长度一般为几百个微米。而长纤维增强复合材料的制备工艺稍有一些不同，纤维先通过热塑性树脂的浸渍，之后切割长纤维浸渍复合材料粒料，纤维长度为粒料的长度，比挤出得到的短纤维粒料中的纤维长度要长得多，最后通过注射或其他非连续复合材料工艺制得非连续长纤维复合材料，其性能较短纤维复合材料要稍高一些，但制备工艺过程相对也要复杂一些。长纤维复合材料中的平均纤维长度一般为近似毫米级或更高。

在热塑性塑料材料中加入非连续纤维可以改进力学、物理和热学性能等。纤维类型、纤维长度、纤维长度分布、纤维排布、界面、基体树脂形貌、工艺过程、环境因素以及时间依赖行为等因素均会影响最终得到的非连续纤维增强热塑性复合材料产品的性能。当我们用这些材料来制造产品时必须考虑所有这些因素以及其他因素。下面介绍非连续纤维增强热塑性树脂基复合材料的基本性能。

（1）强度

一般地，非连续纤维增强热塑性树脂基复合材料的强度与纤维类型、纤维含量、环境温度等都有密切的关系。非连续纤维增强尼龙 6，6 的基本（拉、压、弯、剪）力学强度与温度、纤维长度和纤维体积分数之间的关系如表 8.3-8 所示。长纤维对应的力学强度较短纤维复合材料更高，这是由于非连续纤维增强复合材料的增强机理是靠纤维间应力的传递来达到增强效果的，而纤维长度越长则增强效果越好。测试环境温度越高，则纤维-基体界面粘接强度越低，非连续纤维复合材料的强度与纤维-基体界面粘接强度成正比关系，因此非连续纤维增强复合材料的强度越低。另外，复合材料的强度与纤维含量成正比关系。

表 8.3-8　非连续纤维增强尼龙 6，6 复合材料的基本力学性能

纤维类型（质量分数）	测试温度 /℃	拉伸强度 /MPa	压缩强度 /MPa	弯曲强度 /MPa	剪切强度 /MPa
短玻纤 (30%)	23	186	212	262	86
	149	88	—	95	—
	204	43	—	48	—
长玻纤 (30%)	23	196	258	321	89
	149	99		120	
	204	54		61	
短玻纤 (50%)	23	220	219	321	92
	149	95		99	
	204	50		51	

续表 8.3-8

纤维类型（质量分数）	测试温度/℃	拉伸强度/MPa	压缩强度/MPa	弯曲强度/MPa	剪切强度/MPa
长玻纤（50%）	23	241	273	405	103
	149	132		163	
	204	57		69	

表 8.3-8 为非连续纤维增强尼龙 6，6 复合材料的强度数据，很多其他热塑性树脂也都用过非连续纤维增强。表 8.3-9 给出了各种热塑性树脂基体及其短纤维增强复合材料的拉伸强度的对比。可以看出短纤维增强复合材料的强度较相应的基体材料有很大的提高。读者应该注意，表中给出的数据只代表这些复合材料性能所处的范围，因为复合材料性能不仅依赖于测试方法，还依赖于测试环境等因素。

表 8.3-9 热塑性基体与短纤维增强复合材料拉伸强度的比较

材料	玻璃纤维含量（质量分数）/%	拉伸强度/MPa
PP	—	35
PP	30	50
SAN	—	70
SAN	30	120
ABS	—	40
ABS	20	90
PC	—	65
PC	30	70
PC/ABS	—	45
PC/ABS	20	85
PPO	—	50
PPO	20	100
PA 6	—	80
PA 6	30	180
PA 6，6	—	90
PA 6，6	30	190
PBT	—	60
PBT	30	130
PPS	—	74
PPS	40	155

表 8.3-9 给出了短纤维增强热塑性复合材料的强度数据。而表 8.3-10 给出了几个长玻璃纤维增强热塑性树脂基复合材料拉伸和弯曲强度。这几个复合材料的拉伸和弯曲强度较尼龙基复合材料的拉伸和弯曲强度要低一些，这主要是因为尼龙与玻纤有更好的亲和力。一般来说，长纤维增强复合材料的强度比短纤维增强复合材料的高。但这点不总是正确的，因为复合材料强度还依赖于纤维方向分布和纤维－基体界面粘接程度。

有时为了降低复合材料成本，与非连续纤维一起加入的还有颗粒等填料。颗粒的加入不仅降低成本，还可以提高模量（见后面的模量内容）。但是颗粒的加入降低了复合材料强度，如表 8.3-11 所示。这个表表明，碳酸钙颗粒的加入引起了短玻纤增强 ABS 复合材料的拉伸和弯曲强度的降低。

表 8.3-10 长玻璃纤维增强热塑性树脂基复合材料力学强度

基体材料	纤维（质量分数）/%	拉伸强度/MPa	弯曲强度/MPa
PC	50	176	290
PPS	50	152	234
PBT	50	176	269
PP	40	120	178

表 8.3-11 短玻纤和碳酸钙颗粒增强ABS复合材料的拉伸/弯曲强度①

材料	抗拉强度/MPa	弯曲模量/MPa
ABS基体	42.77	65.64
短玻纤增强	67.96	101.33
短玻纤/碳酸钙混杂增强	52.22	92.87

① E－玻纤含量（体积分数）为 15%，碳酸钙颗粒含量（体积分数）为 20%。

（2）模量

复合材料的模量依赖于组分模量、组分含量、纤维长度和纤维方向等。表 8.3-12 中列出了含有不同长度纤维样品的模量值。尼龙 6，6 的模量约为 3.3 GPa，可以看出纤维的加入极大地提高了复合材料的模量。原理上，当复合材料中大多数纤维的长度超过临界值（长径比要大于 100）时，复合材料具有较大的模量值，在模量方面甚至可以与连续纤维增强复合材料相媲美。

表 8.3-12 非连续纤维增强尼龙 6，6 复合材料的拉伸与弯曲模量①

纤维类型（质量分数）	短玻纤（30%）	长玻纤（30%）	短玻纤（50%）	长玻纤（50%）
拉伸模量/GPa	9.7	10	17	18
弯曲模量/GPa	8.7	10	15	17

① 测试温度：23℃。

表 8.3-13 列出了一些热塑性树脂基体及其短纤维增强复合材料的弹性模量的对比。从表中可以看出短纤维增强复合材料的模量较相应的基体材料的模量值有很大的提高。读者应该注意，表中给出的数据只代表这些复合材料模量所处的范围，对于具体的应用只能作为参考，因为复合材料性能不仅依赖于测试方法，还依赖于实验室测试环境等因素。

表 8.3-14 比较了非连续短玻纤以及与碳酸钙颗粒混杂增强 ABS 复合材料的拉伸和弯曲模量。可以看出，短玻纤的加入可以有效改善模量，而颗粒的加入显然进一步提高了复合材料的模量。因此，短玻纤和无机颗粒的混杂增强热塑性树脂基复合材料不仅可以降低价格（由于碳酸钙颗粒的价格低廉），还可以提高一些力学性能如模量等。

表 8.3-15 为短金属纤维和短碳纤维增强热塑性树脂基复合材料的弹性模量。碳纤维比金属纤维更可以显著提高树脂基体的弹性模量，而且也比玻璃纤维（见前面表格的数据）更加有效地改善弹性模量。

表 8.3-13 热塑性塑料基体材料与短纤维增强复合材料弹性模量的比较

材料	玻璃纤维含量（质量分数）/%	弹性模量/GPa
PP	—	1.3
PP	30	7.0
SAN	—	3.7
SAN	30	10.0
ABS	—	2.4
ABS	20	6.3
PC	—	2.2
PC	30	6.2
PC/ABS	—	2.2
PC/ABS	20	6.0
PPO	—	2.25
PPO	20	6.5
PA 6	—	3.0
PA 6	30	10.0
PA 6，6	—	3.3
PA 6，6	30	10.5
PBT	—	2.6
PBT	30	10.5
PPS	—	4.4
PPS	40	16.0

表 8.3-14 短玻纤与碳酸钙颗粒增强ABS复合材料的拉伸/弯曲模量①

材料	拉伸模量/GPa	弯曲模量/GPa
ABS基体	2.39	2.02
短玻纤增强复合材料	8.33	6.81
混杂增强复合材料	10.12	10.38

① E－玻纤含量（体积分数）为 15%，碳酸钙颗粒含量（体积分子）为 20%。

表 8.3-15 导电短纤维增强热塑性塑料的拉伸模量

基体聚合物	增强成分（质量分数）/%	拉伸模量/GPa
PC	5%不锈钢纤维	4.83
PA66	5%不锈钢纤维	4.41
PPS	15%涂镍碳纤维	6.89
PA66	15%涂镍碳纤维	7.58
PPS	40%碳纤维	30.30
PA66	50%碳纤维	34.5
PA66	40%碳纤维	29.3
PA66	30%碳纤维	20.7
PC	30%碳纤维	15.9

(3) 冲击性能

材料的冲击性能测试相对强度和刚度的测试复杂。抗冲击力作为测试结果它反映了材料的韧性，受样品表面的纹理和表面的几何形状的影响。一般利用拉伸冲击、悬臂梁冲击和落锤冲击三种测试方法来表征冲击性能。冲击强度通过冲击过程中的能量吸收来表示。表 8.3-16 中列举了不同冲击实验中，长纤维和短纤维增强尼龙 6，6 的冲击性能对比。长纤维材料在所有测试中都表现出良好的冲击强度，尤其在缺口冲击测试中。在短纤维增强热塑性复合材料中经常使用橡胶增强体来提高其冲击强度，但会导致复合材料模量的降低。长纤维增强热塑性复合材料体现出刚性和韧性同时提高的独特性质。

在落锤冲击实验中，由于长纤维增强热塑性复合材料纤维网络中产生大的破坏区域，材料分层但仍靠纤维结构连在一起。这样就形成了一个安全的冲击断裂形式。裂纹扩展过程中长纤维增强热塑性复合材料具有更高的能量吸收能力。所以，长纤维增强热塑性树脂基复合材料具有更高的落锤冲击强度。

表 8.3-16 50%（质量分数）非连续玻纤增强尼龙 6，6 复合材料的冲击强度

冲击试验	长玻纤	短玻纤
拉伸冲击	420 kJ/m^2	310 kJ/m^2
埃佐（Izod）缺口冲击	270 J/m	140 kJ/m^2
落锤冲击	12.5 J	8.4 J

在非连续纤维增强复合材料中，纤维末端的应力集中降低了韧性基体树脂阻止裂纹扩展的能力，同时通过围绕纤维末端形成微细裂纹来减少裂纹扩展。纤维－基体界面脱黏（或称纤维脱黏）、纤维拔出、纤维断裂、基体屈服和变形是主要的能量吸收机制。对于脆性纤维来说，纤维断裂对复合材料的冲击强度的贡献一般可忽略不计。纤维脱黏和拔出是冲击断裂的主导过程，并且当所有纤维长度为临界长度时，复合材料断裂功（能）为最大。值得注意的是，长纤维增强热塑性复合材料中大多数纤维的长度大于或等于临界长度，所以具有较高的冲击强度。表 8.3-17 中列出了玻纤增强尼龙 6，6 中纤维长度对缺口冲击强度的影响，与上面的讨论一致。表 8.3-18 表示长玻璃纤维增强其他热塑性树脂基复合材料的冲击性能。表 8.3-18 与表 8.3-16 和表 8.3-17 比较可以看出，即使基体材料不同，长纤维增强复合材料具有较高的抗冲击能力。从表 8.3-19 可以很容易看出，短金属纤维和短碳纤维增强热塑性复合材料也具有较低的冲击强度。其中短碳纤维增强复合材料的冲击断裂韧性较低与碳纤维本身的脆性有关。

表 8.3-17 纤维长度对 50%（质量分数）玻纤增强尼龙 6，6 复合材料埃佐缺口冲击强度的影响

纤维长度数均值/μm	纤维长度最大值/μm	大于 2 500 μm 的纤维/%	缺口埃佐冲击值/J·m^{-1}
3 540	12 600	35	400
1 380	12 200	20	330
320	5 200	1	300
273	5 000	1	170

表 8.3-18 长玻璃纤维增强热塑性树脂基复合材料的冲击性能

基体材料	纤维 /%	缺口埃佐冲击值 /$J\cdot m^{-1}$
PC	50	331
PPS	50	213
PBT	50	213
PP	40	242

表 8.3-19 导电短纤维增强热塑性塑料的冲击性能

基体聚合物	增强成分（质量分数）/%	悬臂梁缺口冲击强度（6.4 mm条状）/$J\cdot m^{-1}$
PC	5%不锈钢纤维	80.1
PA66	5%不锈钢纤维	42.7
PPS	15%涂镍碳纤维	32.0
PA66	15%涂镍碳纤维	37.4
PPS	40%碳纤维	80.1
PA66	50%碳纤维	106
PA66	40%碳纤维	118
PA66	30%碳纤维	107
PC	30%碳纤维	96.1

(4) 其他性能

除了以上非连续纤维增强热塑性树脂基复合材料的力学性能以外，其他性能如耐化学性能、介电性能、可燃性能（或阻燃性能）和耐磨性能等也是人们关心的。在很多应用中，复合材料制件经常暴露在各种化学环境中。化学腐蚀可以造成复合材料的尺寸变化以及力学性能的降低。添加玻璃纤维等增强成分可以提高热塑性树脂基体在（包括水）化学试剂的作用下保持原有性能的能力。表 8.3-20 列出了一些短玻璃纤维增强热塑性树脂基复合材料的耐化学腐蚀性，给出了这些复合材料耐化学腐蚀性的大致排列。

表 8.3-20 短玻璃纤维增强热塑性树脂基复合材料的耐化学腐蚀性[①]

聚合物	ETFE	FEP	Nylon 6，6	PBT	PPS	PES	PSF
纤维含量/%	20	20	50	40	40	40	40
室温							
HCl，10%	E	E	F	A	E	A	A
H_2SO_4，10%	F	A	F	F	F	A	A
水	E	E	F	F	E	E	E
NH_4OH，10%	E	E	F	X	E	A	F
乙二醇	E	E	A	A	A	E	E
甲苯	F	E	E	F	A	F	X
三氯乙烯	E	E	E	F	F	F	X
82℃							
HCl，10%	E	A	X	X	A	A	F
H_2SO_4，10%	E	F	X	X	X	A	F
水	E	E	X	X	A	A	F
NH_4OH，10%	E	E	X	X	E	F	F
乙二醇	E	F	X	X	A	E	A
甲苯	F	F	A	X	F	F	X
三氯乙烯	F	F	A	X	X	X	X
149℃							
HCl，10%	F	F	X	X	X	X	X
H_2SO_4，10%	X	X	X	X	X	X	X
水	F	F	X	X	X	F	X
NH_4OH，10%	X	F	X	X	F	F	X
乙二醇	F	F	X	X	F	F	X
甲苯	F	F	F	X	X	X	X
三氯乙烯	X	X	F	X	X	X	X

① （以拉伸强度降低的百分数表示）E 表示很好（0～3%）；A 表示可以接受（3%～10%）；F 表示还可以（10%～25%）；X 表示不能接受（>25%）。

表 8.3-21 列出了一些短玻璃纤维增强热塑性树脂基复合材料的介电性能和可燃性能。在介电性能方面，增强成分如碳纤维和金属纤维能够传导静电荷，以及电磁屏蔽（主要是射频的干扰）。热塑性树脂材料的表面电阻率通常为 10^{15}～$10^{18}\Omega\cdot m$，添加 5%～30%的上述纤维可以将表面电阻率降低为 10^6～10^2 $\Omega\cdot m$，结果静电荷在产生火花之前就已经泄漏掉。这一点对灵敏电脑元件等有特别的保护作用。电磁屏蔽需要更低的表面电阻率，添加的纤维含量达到 50%，以便形成一条导电通道。碳纤维和金属纤维增强热塑性树脂基复合材料的介电性能如表 8.3-22 所示。

表 8.3-21 玻璃纤维增强塑料的介电性能和可燃性能[①]

树脂基体材料	介电强度（短期）/$kV\cdot cm^{-1}$	相对介电常数（60 Hz/10^6 Hz）	氧指数/%
UL /ASTM	D149	D150	D2863
热塑性塑料（30%玻璃纤维）			
ETFE	162	3.5/3.4	>75
LCP	201	4.6/－	5～50
PA6	177	4.3/3.8	28
PA66	177	4.4/3.8	36
PA610	197	4.4/4.0	28
PC	177	4.2/3.5	30～35
PPE/PS共混物	193	3.0/3.1	28
PPS	197	3.8/3.7	40
PP	197	2.9/2.8	27
PSO	189	3.6/3.5	35～40
SAN	177	2.8/2.8	32
PBT	189	3.7/3.6	34
PET	169	3.7/3.6	42

① 3.2 mm厚，UL（主体）94 V—0。

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

表 8.3-22　导电纤维增强热塑性树脂基复合材料的介电性能

聚合物基体	增强成分（质量分数）/%	表面电阻率 /Ω·m^{-2}	屏蔽效应的dB衰减（10^3MHz，6.4 mm 厚）
	ASTM	D257	ES7
PC	5%不锈钢纤维	10^2	40
PA66	5%不锈钢纤维	10^2	40
PPS	15%涂镍碳纤维	10^3	20
PA66	15%涂镍碳纤维	10	55
PPS	40%碳纤维	10^2	30
PA66	50%碳纤维	10	50
PA66	40%碳纤维	10^2	40
PA66	30%碳纤维	10^2	30
PC	30%碳纤维	10^2	40

热塑性树脂基复合材料用于齿轮、凸轮、轴承和其他活动部件时要特别注意磨损行为。磨损发生在相互接触滑移的表面。磨损主要是摩擦系数、表面硬度、外加载荷以及两表面相对移动速度的函数，其他因素如环境温度等也对材料的磨损性有显著影响。在复合材料中使用纤维可以提高材料表面硬度和聚合物的耐磨损性。但如不添加润滑剂成分，则会增加摩擦面的磨损，并提高复合材料的摩擦系数，如表 8.3-23所示。碳纤维和芳纶纤维不仅可提高表面硬度，还可以降低摩擦系数，但不如硅油和 PTFE 粉末等添加剂的效果好。添加弹性体也可提高复合材料的耐磨性。为了使磨损减少到最低，纤维的取向非常重要。使磨损发生在与纤维末端相垂直的面上最佳，最不希望的纤维取向是与滑移运动平行的取向。表 8.3-23 还给出了复合材料的热变形温度和吸水率。

表 8.3-23　短纤维增强热塑性树脂基复合材料的耐磨性能

基体树脂	增强剂，润滑剂（质量分数）/%	摩擦系数 静态（23℃，276 kPa）	摩擦系数 动态（23℃，276 kPa，15.2 m/min）	热变形温度（1.82 MPa）/℃	吸水率（24 h）/%
POM	无	0.14	0.21	110	0.22
	30%玻璃纤维	0.25	0.34	163	0.60
	30%玻璃纤维 + 15%PTFE	0.2	0.28	160	0.27
	20%碳纤维	0.11	0.14	160	0.50
尼龙66	无	0.20	0.28	104	1.50
	30%玻璃纤维	0.25	0.31	254	0.09
	30%玻璃纤维 + 15%PTFE	0.19	0.26	254	0.50
	30%玻璃纤维 + 15%PTFE	0.12	0.14	257	0.45
	+2%硅树脂				
	30%碳纤维	0.16	0.20	254	0.50
	50%玻璃纤维 + 5%MoS_2	0.24	0.31	254	0.80
	20%芳纶纤维	0.22	0.25	249	0.65
PPS	无	0.30	0.24	138	0.05
	40%玻璃纤维	0.38	0.29	263	0.02
	30%玻璃纤维 + 30%PTFE	0.13	0.15	260	0.03
	20%碳纤维	0.23	0.20	263	0.04
ETFE	无	0.05	0.40	71	0.02
	30%玻璃纤维	0.17	0.18	238	0.02
	30%碳纤维	0.11	0.20	241	0.02

4　连续纤维增强复合材料的基本性能

连续纤维增强热塑性复合材料的加工过程具有明显的优势，较易做成复杂的结构，从而可以通过设计满足各种需求，包括尺寸稳定性、整体性和可成形性。尽管编织纤维增强热塑性复合材料的预浸渍过程发展还不够完善，这一类复合材料在航空市场上还是可以获得较好的份额。连续纤维增强热塑性树脂基复合材料可以作为结构材料在航空等领域获得应用，它们的应用取决于它们的力学性能。由于这是一类相对发展较晚的材料，尽管它们比热固性复合材料具有一些优势，复合材料设计工程师们在结构设计中仍不是很愿意使用它们，主要是由于这些复合材料的力学性能的数据在实际应用中不完全有效。而且，这些材料的力学性能数据也不完全，并且在大多数情形下，大大地落后于工艺过程的开发。纤维增强体、纤维含量、样品的准备以及测试方法都不可避免地会影响到性能数据。因此，在使用这些数据时要非常谨慎。

（1）强度和模量

1）拉伸性能　单向纤维增强热塑性复合材料的优势体现在复合材料力学性能上。单向纤维排布可以获得更高纤维含量和更好的比性能。另外，通过复合材料板层的堆叠可以自由进行结构设计。这类复合材料的大多数力学性能都已有报道。表 8.3-24 列举了一些单向碳纤维增强高性能热塑性树脂基复合材料在室温下的拉伸性能。其中也列举了两种热固性树脂基复合材料的相关数据以作比较。这些热塑性树脂基复合材料大多具有非常高的拉伸强度和模量，大部分热塑性树脂基复合材料的拉伸性能可以同 177℃固化的标准环氧基复合材料相媲美。

由于碳纤维具有较轻的重量和高的承载能力而成为航空结构应用的焦点。而玻璃纤维增强复合材料由于其价格优势在二级航空和军事结构以及许多工业应用中越来越重要。表 8.3-25 中列出了 E 玻纤增强复合材料的一些拉伸力学性能数据。由纤维控制的性能比较高：因为纤维模量为 72 GPa 的 90%以上被有效地发挥出来，纵向拉伸模量值较高。强度值也尚可但不是很高，表明复合材料中存在纤维的偏向、波浪状、断裂和纤维/基体之间弱的界面结合。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

表 8.3-24　碳纤维增强高性能热塑性树脂基复合材料的拉伸性能

树脂基体	英文缩写与商品牌号	纤维	0°拉伸 强度/GPa	0°拉伸 模量/GPa	90°横向拉伸 强度/MPa	90°横向拉伸 模量/GPa
聚醚醚酮	Victrex PEEK	AS-4	2.07	142	78.6	9.7
		IM7	2.89	169	—	—
聚酮	Victrex ITX	AS-4	2.16	143	—	—
聚醚酮醚酮酮	PEKEKK (Ultrapek)	AS-4 fabric (comingled)	1.72	130	91.7	10.3
聚醚酮酮	PEKK	AS-4	—	—	—	—
聚苯硫醚	Ryton PPS	AS-4	2.09	131	71.7	7.6
聚芳基硫醚	PAS-2	AS-4	1.95	125	29	9
		Hitco 50-8B	2.20	175	35.9	8.3
		IM7	2.20	147	26.2	8.3
		T650/42	1.93	154	37.2	6.9
聚苯硫醚砜	Ryton S PPSS	AS-4	1.85	125	35.2	8.3
聚芳砜	Radel C	T650/42	2.35	166	44.8	8.6
聚芳砜	Radel X	T650/42	2.28	163	47.6	8.1
聚芳砜	Udel P-1700	AS-4	1.33	129	59.3	6.9
联苯基改性聚醚砜	Victrex HTA	IM8	2.44	179	—	—
聚酰胺酰亚胺	Torlon C	C-3000	1.38	142	—	—
聚酰胺酰亚胺	Torlon AIX-159	T650/42	2.62	172	—	—
聚酰胺酰亚胺	Torlon AI-696	T650/42	2.55	166	66.9	7.6
聚酰胺PACM	J-2	AS-4	—	—	34.5	9
聚酰亚胺	Avimid K-Ⅲ	AS-4	—	—	37.2~48.3	8.3~10.3
		IM6	2.34	161	46.9	8.3
聚酰亚胺	Avimid N	FD 1045ª	—	—	—	—
		AS	—	—	—	—
		HMS	—	—	—	—
聚醚酰亚胺	Ultem 1000	T-300	—	136	—	8.30
聚醚酰亚胺	Cypac 7005	AS-4 fabric	0.72	55.8	—	—
聚酰亚胺	'New TPI'	T-300	2.36	150	149	6.80
聚酰亚胺	LaRC-TPI	AS-4	—	—	—	—
聚酰亚胺砜	$PISO_2$	AS-4	—	—	—	—
聚酰亚胺	$PISO_2$/LaRC-TPI (1:1)	AS-4	1.77	120	33.1	58.6
聚酰亚胺	LaRC-CPI	AS-4	—	—	—	—
环氧	3501-6 Epoxy	AS-4	2.17	145	53.8	9.70
		IM7	2.62	166	—	—

续表 8.3-24

树脂基体	英文缩写与商品牌号	纤维	0°拉伸 强度/GPa	0°拉伸 模量/GPa	90°横向拉伸 强度/MPa	90°横向拉伸 模量/GPa
环氧	8551-7 Epoxy	AS-4	1.83	128	66.2	6.34
		IM7	2.76	159	75.8	8.30

表 8.3-25　E-玻璃纤维增强热塑性复合材料的拉伸性能

性　能	基体材料 PEEK	基体材料 PPS
E-玻璃纤维体积含量/%	62	52
纵向拉伸模量/GPa	55	41
纵向拉伸强度/MPa	1 124	917

碳纤维织物增强复合材料由于好的加工性能和高的承载能力可用在航空器二级结构中。表 8.3-26 列举了碳纤维织物增强热塑性复合材料的一些拉伸性能。它们在织物类型（平面、8-H 和 5-H）和纤维含量上存在差异，因此直接比较这些性质没有意义。

表 8.3-26　碳纤维编织布增强热塑性复合材料的拉伸性能

性能	树脂材料 PEI	PEI	PPS	PEEK
编织形式	平面	8-H	5-H	5-H
纤维体积含量/%	54	56	52	60
拉伸模量/GPa	56	52	57	73.1
拉伸强度/MPa	724	676	676	779

由于玻璃纤维织物增强复合材料易于加工（例如：热压成形）和低成本的特点，其应用迅速扩大。表 8.3-27 列出了平面编织和 8-H 编织玻纤增强复合材料的一些性能。以 PPS 为基体的织物增强复合材料具有较低的性能与低纤维含量有关。

表 8.3-27　玻璃纤维编织布增强热塑性复合材料的拉伸性能

性　能	热塑性树脂材料 PEI	PEI	PPS
编织形式	平面	8-H	8-H
纤维体积含量/%	53	52	45
拉伸模量/GPa	21	26	23
拉伸强度/MPa	338	469	352

纤维方向（纵向）的拉伸性能主要由纤维来控制。60%纤维含量的AS4 碳纤维增强复合材料的模量和强度分别接近于（忽略基体的贡献）理论值 137 GPa 和 2 170 MPa，如表 8.3-28 所示。AS4 碳纤维的模量值为 228 GPa 和强度值为 3 620 MPa。大多数纤维模量都发挥了作用，从而热塑性复合材料的模量较高。强度值略低于理论值，与 177℃固化的环氧树脂复合材料的强度（1 930 MPa）相比还是相当令人满

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

意的。有些热塑性复合材料具有较低的纵向拉伸强度，可能是由于纤维的偏向、成波浪形或者纤维断裂引起的。复合材料横向拉伸强度主要由基体和界面来控制。除了PEEK基复合材料外，其他复合材料横向拉伸强度都比较低。界面粘接良好时横向强度稍高一些，而界面粘接弱时横向强度较低。

表 8.3-28　碳纤维增强单向层合板的拉伸性能

基体	纤维	V_f /%	强度/MPa		模量/GPa	
			L	T	L	T
聚芳基醚酮						
APC－2	AS4	61	2 130	80	134	9
APC－HTX	AS4	58	1 986	—	132	—
聚芳基硫醚						
PPS	AS4	60	1 828	26	134	9.7
PAS－2	AS4	60	1 483	32	131	8.3
聚酰胺 J－Ⅱ	AS4	60	2 130	—	131	—
聚酰胺亚胺 Torlon C	C3000	54	1 380	—	142	—
聚醚酰亚胺 Ultem 1000	T300	—	—	—	136	8.3
聚酰亚胺 K－Ⅲ	AS4	60	2 130	41	—	9
聚砜 Udel P1700	AS4	—	1 330	59	129	7
3501 环氧	AS4	66	1 930	52	128	9

2) 压缩性能　压缩强度是纤维增强热塑性复合材料的致命弱点。表 8.3-29 列举了碳纤维增强高性能热塑性树脂基复合材料在室温下的压缩性能，两种热固性树脂复合材料的相关数据也列举了以作比较。如表 8.3-29 所示，少数压缩强度值超过 1 140 MPa，而 177℃固化的环氧树脂复合材料的平均值都在 1 310 MPa 以上。这些热塑性树脂基体的模量相当高（3.10～4.45 GPa），理论上足够保证可以获得较好的压缩强度。然而，基体延展性在提供较大韧性的同时，导致了较低的压缩强度。韧性基体在高应力下发生屈服，从而使纤维在压缩载荷下过早弯曲。差的纤维排列、纤维波纹状和纤维/基体间弱界面粘接也是导致较低压缩强度的其他可能原因。

表 8.3-29　碳纤维增强高性能热塑性树脂基复合材料的压缩性能

树脂基体	英文缩写与商品牌号	纤 维	0°压缩 强度 /GPa	0°压缩 模量 /GPa
聚醚醚酮	Victrex PEEK	AS－4	1.10	102
		IM7	1.14	—
聚酮	Victrex ITX	AS－4	1.14	—
聚醚酮醚酮酮	PEKEKK（Ultrapek）	AS－4 fabric (comingled)	1.29	121
聚醚酮酮	PEKK	AS－4	1.39	—
聚苯硫醚	Ryton PPS	AS－4	0.90	103
聚芳基硫醚	PAS－2	AS－4	0.88	119
		Hitco 50－8B	0.77	161
		IM7	0.72	147
		T650/42	0.90	147
聚苯硫醚砜	Ryton S PPSS	AS－4	—	—
聚芳砜	Radel C	T650/42	1.10	165
聚芳砜	Radel X	T650/42	1.07	161
聚芳砜	Udel P－1700	AS－4	1.04	—
联苯基改性聚醚砜	Victrex HTA	IM8	1.11	168
聚酰胺酰亚胺	Torlon C	C－3 000	1.38	—
聚酰胺酰亚胺	Torlon AIX－159	T650/42	1.59	64.8
聚酰胺酰亚胺	Torlon AI－696	T650/42	1.03	55.2
聚酰胺PACM	J－2	AS－4	1.05	—
聚酰亚胺	Avimid K－Ⅲ	AS－4	—	—
		IM6	0.80	110
聚酰亚胺	Avimid N	FD 1045[a]	0.99	103
		AS	—	—
		HMS	—	—
聚醚酰亚胺	Ultem 1000	T－300	—	—
聚醚酰亚胺	Cypac 7005	AS－4 fabric	0.50	55.2
聚酰亚胺	'New TPT'	T－300	1.38	130
聚酰亚胺	LaRC－TPI	AS－4	—	—
聚酰亚胺砜	$PISO_2$	AS－4	—	—
聚酰亚胺	$PISO_2$/LaRC－TPI (1:1)	AS－4	—	—
聚酰亚胺	LaRC－CPI	AS－4	0.81	110
环氧	3501－6 Epoxy	AS－4	—	—
		IM7	1.72	138
环氧	8551－7 Epoxy	AS－4	1.86	152
		IM7	1.59	138

表 8.3-30 列出了平面编织和 8－H 编织玻纤增强复合材料的一些压缩性能。以PPS为基体的织物增强复合材料具有较低的压缩性能与低纤维含量有关，较低的压缩强度还与纤维未充分浸湿有关。

碳纤维织物增强热塑性树脂基复合材料的压缩性能如表 8.3-31 所示。比较表 8.3-30 和表 8.3-31 可见，碳纤维增强复合材料的压缩模量较玻纤增强复合材料的压缩模量要高得多，这与碳纤本身的模量较高有关。但压缩强度两者的差距不明显。

尽管上面表明了热塑性树脂基复合材料的压缩性能一般比热固性复合材料的抗压性能低，然而热塑性树脂基复合材料的韧性较高，所以经过冲击后的抗压性能则完全不一样。表 8.3-32 给出了热塑性树脂基复合材料经过不同能量冲击

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

后的压缩强度数据。数据表明，热塑性复合材料比热固性环氧基复合材料（AS－4/3501－6）具有更优越的表现。这是因为热塑性复合材料受冲击所产生的脱层区域相对热固性树脂基复合材料受到了更多的限制。

表 8.3-30 玻璃纤维编织布增强热塑性复合材料的压缩性能

性　能	热塑性树脂材料		
	PEI	PEI	PPS
编织形式	平面	8－H	8－H
纤维体积含量/%	53	52	45
压缩模量/GPa	24	29	—
压缩强度/MPa	572.1	524	345

表 8.3-31 碳纤维编织布增强热塑性复合材料的压缩性能

性　能	树脂材料			
	PEI	PEI	PPS	PEEK
编织形式	平面	8－H	5－H	5－H
纤维体积含量/%	54	56	52	60
压缩模量/GPa	55	57	75	—
压缩强度/MPa	503	572	310	717

表 8.3-32 冲击后热塑性复合材料的压缩性能

材料	冲击后的压缩强度		
	28 J，σ/MPa	42 J，σ/MPa	57 J，σ/MPa
CF/PPS	221	179	—
CF/PEEK	331	310	290
CF/PAI	365	345	317
CF/EP	179	145	131

3）弯曲和剪切性能　60%体积分数的AS4碳纤维增强复合材料具有优异的纵向弯曲模量，一般在97～130 GPa范围内。这点表明纤维模量的传递相当充分（达80%～100%），在这一范围内的一些复合材料列在表8.3-33中。由于在弯曲载荷下拉伸和压缩应力同时产生，所以纵向弯曲强度即受纤维拉伸强度的影响也受复合材料压缩强度的影响。一般认为高于1 720 MPa的弯曲模量才算优异，这个值表示AS4碳纤维的拉伸模量获得接近80%的传递。在表8.3-33中除了少数几个值外，其他都满足了这个强度要求。

表 8.3-33 碳纤维单向层合板的纵向弯曲性能

基体	V_f /%	强度 /MPa	模量 /GPa
聚芳基醚酮			
APC－2	61	1 880	117
APC－HTX	58	1 770	122
聚芳基硫醚			
PPS	60	1 900	117
PAS－2	60	1 660	110
聚酰胺			
J－Ⅱ	60	1 450	—
聚酰胺亚胺			
Torlon C	54	2 070	128
聚酰亚胺			
K－Ⅲ	60	1 530	124
LARC TPI	—	1 970	97
聚酰亚胺砜			
$PISO_2$	—	2 070	130
聚砜			
Udel P1700	—	1 480	97
3501 环氧	66	1 875	128

表8.3-34表示室温和低温下通过三点弯曲得到的连续单向玻璃纤维和碳纤维增强复合材料的弯曲和剪切强度。可以看出，低温下的弯曲和剪切强度比室温下要高。在这些复合材料中，热固性复合材料的室温和低温弯曲和剪切强度一般均比热塑性复合材料的高。

表 8.3-34 连续单向纤维增强复合材料室温（RT）和低温（77K）弯曲和剪切强度①

基体	纤维	纤维含量（体积分数）/%	弯曲强度/MPa		剪切强度/MPa	
			室温	低温	室温	低温
PPS	Carbon	50.6	550.3	713.8	18.3	26.9
PPS	Glass	56.0	432.2	717.0	13.7	23.2
Nylon	Carbon	48.3	463.1	754.2	15.7	24.5
Nylon	Glass	56.0	772.6	—	24.8	63.4
EP	Carbon	56.0	1 003.5	1 622.9	35.1	56.7
EP	Glass	53.6	1 313.2	2 291.2	41.9	72.5

①“Carbon”为T－300碳纤维；“Glass”为E玻璃纤维。

在热固性环氧树脂基复合材料中经常观察到横向层间剪切断裂，而大多数热塑性复合材料以压缩纤维微弯曲的形式断裂。因此，表8.3-35中所列举的剪切强度（在69～127 MPa范围内）数据仅能用于热塑性树脂基复合材料的比较。由于没有观察到层间断裂，所以不能将其看作层间剪切强度。环氧树脂基复合材料的剪切强度仅作为参考。

表 8.3-35 碳纤维单向层压板的短梁剪切强度

基体	纤维含量 V_f/%	剪切强度/MPa
聚芳基醚酮		
APC－2	61	105
APC－HTX	58	—
聚芳基硫醚		
PPS	60	69
PAS－2	60	78

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

续表 8.3-35

基体	纤维含量 V_f/%	剪切强度/MPa
聚酰胺		
J－Ⅱ	60	86
聚酰胺亚胺Torlon C	54	110
聚酰亚胺		
K－Ⅲ	60	97
LARC TPI	—	95
聚酰亚胺砜 $PISO_2$	—	127
3501 环氧	66	93

(2) 断裂韧性

热塑性树脂基复合材料的一个最强资本就是具有阻止分层的能力，这是由热塑性树脂优异的韧性所决定的。表 8.3-36 列出的（模式Ⅰ）断裂韧性 G_{IC} 值是通过双悬臂梁测试得到的，这些值高于环氧树脂复合材料的 G_{IC} 值。根据相关理论，断裂韧性值在 0.7～1.05 kJ/m² 之间的复合材料具有令人满意的冲击后压缩强度。热塑性复合材料的断裂韧性随纤维/基体之间界面结合的改善而增加。较好的纤维和基体界面粘接可以阻止纤维/基体界面间发生分离。

表 8.3-36　碳纤维增强单向复合层合板的断裂韧性

基体	V_f/%	G_{IC}/kJ·m^{-2}
聚芳基醚酮		
APC－2	61	2.40
APC－HTX	58	2.19
聚芳基硫醚		
PPS	60	0.84
PAS－2	60	0.98
聚酰胺 J－Ⅱ	60	2.01
聚酰胺亚胺Torlon C	54	—
聚醚酰亚胺Ultem 1000	—	1.07
聚酰亚胺		
K－Ⅲ	60	1.75
LARC－TPI	—	0.84
聚砜Udel P1700	—	1.35
3501 环氧	66	0.19

热塑性树脂基复合材料高的层间断裂韧性能够抑制复合材料负载时层间裂纹的形成，从而显得非常重要。层间断裂韧性可由双悬臂梁样品测量得到，通常使用单向纤维增强复合材料。表 8.3-37 给出了一些层间断裂性能数据。这里所提供的数据是裂纹扩展时的数据，裂纹产生时的数据通常要低很多。CF/PEEK表现出了最高的断裂韧性。可以看出，所有的热塑性复合材料都具有比热固性复合材料更高的韧性。另外，复合材料的断裂韧性数据比树脂基体本身的断裂韧性显著降低。对于脆性纤维增强热塑性复合材料来说，一方面纤维本身一般是比较脆性的材料，另一方面限制基体的变形从而吸收更低的能量。对于纯树脂材料来说，能量被材料屈服变形和其他形式吸收掉。

表 8.3-37　热塑性复合材料的层间断裂韧性

材　料	断裂韧性 G_{IC}/kJ·m^{-2}
CF/Amorph. PA	1.3
CF/PPS	0.9
CF/PEEK	2.1
CF/PEEK	2.5
CF/PSU	1.2
CF/PAI	1.3
CF/PEI	0.9
CF/TPI	1.8
CF/TPI	0.8
CF/EP	0.2
CF/EP	0.5

(3) 热性能

复合材料的热性能数据相对较少，可能是因为人们没有像关心力学性能那样关心热性能的缘故。表 8.3-38 列出了一些单向长纤维增强复合材料的热导率的数据。尼龙 6，6 做基体时复合材料的热导率最高。此外，碳纤维增强复合材料的热导率明显高于玻纤增强复合材料的热导率。

表 8.3-38　复合材料的热导率（常温下）

mW·（cm·K）$^{-1}$

树脂	塑料基体材料	复合材料	
		玻璃纤维	碳纤维
尼龙 6，6	2.470	40%①	40%①
		5.023	12.140
PPS	2.847	30%①	30%①
		3.977	7.535
PSU	2.595	30%①	30%①
		3.140	7.953
PP	1.256	30%①	—
		3.265	—

① 质量分数。

(4) 开孔性能

开孔性能是航空结构设计重要的指标之一。由于找不到标准的测试方法，美国航空公司和政府都曾经开发了多种测试方法。这些测试方法都是针对具体的要求而设计的，从而在样品尺寸和实验数据分析上都不同。表 8.3-39 中列举了有限的一些开孔拉伸强度数据，它们来自于波音公司的测试结果。在用热塑性树脂基复合材料来设计航空结构时需要更多的数据才有可信度。与 177℃固化的环氧树脂基复合材料的开孔性能相比，热塑性树脂基复合材料具有相当或略高的开孔性能。

表 8.3-39　碳纤维增强（QI）层合板的开孔性能①

基体	纤维含量 V_f/%	强度/MPa	强度保留率/%
聚芳基醚酮			
APC－2	61	386	50
APC－HTX	58	—	—

续表 8.3-39

基体	纤维含量 V_f/%	强度/MPa	强度保留率/%
聚芳基硫醚			
PPS	60	400	66
PAS－2	60	352	58
聚酰胺亚胺 Torlon C	54	379	66
聚酰亚胺 K－Ⅲ	60	441	—
3501 环氧	66	352	57

① QI：宽 3.81 cm，孔直径 0.635 cm。

（5）高温性能

热塑性树脂基复合材料的高温性能只有有限的测试数据。表 8.3-40 列出了一些不同温度下的强度数据。连续纤维增强热塑性复合材料要在航空结构应用上获得成功，必须要用高温下的数据作依据。

表 8.3-40 复合材料层合板在不同温度下的强度

基体	纤维含量 V_f/%	温度 /℃	拉伸强度 /MPa	压缩强度 /MPa	弯曲强度 /MPa
聚芳基醚酮					
APC－2	61	121	221①	—	—
APC－HTX	58	177	—	88	—
聚芳基硫醚					
PPS	60	177	690	—	—
PAS－2	60	177	1 276	—	1 000
聚酰胺亚胺 Torlon C	54	93	—	1 138	—
聚酰亚胺 K－Ⅲ	60	177	—	—	65②

① ±45℃ 叠层；② QI 叠层；其他为单向纤维排布。

编写：傅绍云（中国科学院理化技术研究所）

第 4 章　复合材料基本性能理论预测

对复合材料性能进行预测是复合材料研究的一个重要组成部分。如果一个理论经过实验结果的验证，这个理论将可以在实际设计中发挥非常重要的作用。当然，人们也可使用没有经过实验验证的理论，但要非常小心。理论除了可以用来指导工程设计，也可用于人们理解两个或更多组元组成复合材料时为什么有这样或那样的行为。

复合材料性能明显地从一点到另一点（例如我们从纤维的一点到基体的一点）是不一样的，这叫做"非均质"。当我们测试一个非均质复合材料时，我们测量的是复合材料的有效性能，即是整个复合材料尺寸的平均值。人们在设计时使用的复合材料性能就是有效性能。在本章讨论的复合材料性能都是有效性能。

在这一章里我们将总结一些可用于预测热塑性树脂基复合材料基本性能的一些理论。这些理论大多都经过很多实验结果的验证，因而对于工程设计者们和研究者都是非常有用的。

1　纤维体积分数和复合材料密度

（1）纤维体积分数

决定纤维增强复合材料性能的一个重要参数是纤维在复合材料中的体积含量，总体来说，纤维含量越高，复合材料的强度、模量和其他的一些性能会越高。如果基体中的纤维是有规则排列的，则整个体积由不同的复合单元组成，这时理论体积含量可以用纤维直径和复合单元的尺寸来计算（表 8.4-1)。然而实际上纤维是无规排列的，所以理论体积含量在计算复合材料的性能时很少使用。实际体积含量可以从纤维的质量含量计算得到。

纤维体积含量 V_f 可以由以下公式给出：

$$V_f = \frac{W_f/\rho_f}{W_f/\rho_f + W_m/\rho_m} \tag{8.4-1}$$

式中，W_f 为纤维的质量含量；W_m 为基体的质量含量 $W_m = 1 - W_f$；ρ_f 为纤维密度；ρ_m 为基体密度。

表 8.4-1　简单复合单元的理论体积含量和最大填充系数

复合单元结构	理论体积含量	最大填充理论体积分数
普通正方形排列	3.14 $(r_f/a)^2$	78.5%
面心正方形排列	6.28 $(r_f/a)^2$	78.5%
面心六角形排列	3.626 $(r_f/a)^2$	90.65%

注：r_f 是纤维的半径；a 是复合单元大小。

（2）复合材料密度

热塑性树脂基复合材料具有比较高的比强度和比刚度，主要原因是因为热塑性树脂基复合材料具有比较低的密度。比强度和比刚度定义为材料强度和刚度与材料密度的比值。这里我们将简要介绍一下复合材料密度的预测。

首先假设复合材料的总质量为 m_c，体积为 v_c。复合材料的总质量应等于纤维和基体质量的加和，表示为：

$$m_c = m_f + m_m \tag{8.4-2}$$

下标 c、f 和 m 分别表示复合材料、纤维和基体。即使复合材料中存在缺陷，这一公式仍然有效。只是对于复合材料的体积来讲必须考虑到缺陷的体积 v_v，因此：

$$v_c = v_f + v_m + v_v \tag{8.4-3}$$

式（8.4-2）和式（8.4-3）两边分别除以 m_c 和 v_c，并以 M_f，M_m 和 V_f，V_m 和 V_v 分别代表质量分数和体积分数，可以得到

$$M_f + M_m = 1 \tag{8.4-4}$$

$$V_f + V_m + V_v = 1 \tag{8.4-5}$$

复合材料的密度 ρ_c（$= m_c/v_c$）可表示为：

$$\rho_c = \frac{m_c}{v_c} = \frac{m_f + m_m}{v_c} = \frac{\rho_f v_f + \rho_m v_m}{v_c} \tag{8.4-6}$$

或

$$\rho_c = \rho_f V_f + \rho_m V_m \tag{8.4-7}$$

上式为体积分数表示的复合材料密度表达式。我们也可以根据质量分数推导出 ρ_c 的表示式

$$\rho_c = \frac{m_c}{v_c} = \frac{m_c}{v_f + v_m + v_v} = \frac{m_c}{m_f/\rho_f + m_m/\rho_m + v_v}$$

$$= \frac{1}{M_f/\rho_f + M_m/\rho_m + V_v/\rho_c} \tag{8.4-8}$$

式（8.4-8）可以直接用来计算复合材料中缺陷的体积分数。式（8.4-8）也可改写为：

$$\rho_c = \frac{\rho_c}{\rho_c[M_f/\rho_f + M_m/\rho_m]V_c} \tag{8.4-9}$$

或

$$V_c = 1 - \rho_c\left(\frac{M_f}{\rho_f} + \frac{M_m}{\rho_m}\right)$$

由于热塑性树脂基体的密度比较小，纤维的密度一般也不大，如玻璃纤维的密度为 2.55 g/cm³，碳纤维的密度更小约为 1.75 g/cm³，从而可以预测纤维增强热塑性树脂基复合材料的密度也比较小，因此可以推测纤维增强热塑性树脂基复合材料的比强度和比刚度比较高。

2　非连续纤维复合材料的弹性模量

（1）单向纤维增强复合材料

1）Halpin－Tsai方程　Halpin，Tsai 和Kardos等人根据经验对非连续纤维复合材料的弹性模量提出了广义的公式

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + \xi\eta V_f}{1 - \eta V_f} \tag{8.4-10}$$

$$\eta = \frac{E_f/E_m - 1}{E_f/E_m + \xi} \tag{8.4-11}$$

式中 E_c 代表复合材料的模量，例如 E_{11} 表示纵向模量；E_{22} 表示横向模量；G_{12} 或 G_{21} 表示剪切模量；E_m 和 E_f 分别代表基体和纤维的模量；V_f 代表纤维体积分数，和前面的定义一样；ξ 是一个与增强组元尺寸相关的经验因数，用于确保式（8.4-10）得到的数据与实验数据相一致。此外，函数 η 的形式可表示为：

当 $\xi \to 0$，

$$\frac{1}{E_c} = \frac{V_m}{E_m} + \frac{V_f}{E_f} \tag{8.4-12}$$

当 $\xi \sim \infty$，

$$E_c = E_f V_f + E_m V_m \tag{8.4-13}$$

这两种极限情况（不十分严密）界定了复合材料的性能。因而，介于 0～∞之间的 ξ 值可以给出这两个极限之间的 E_c 的表达式。表 8.4-2 中列出了 ξ 的一些代表值。

表 8.4-2　单向排布纤维复合材料的 ξ 值

模量	ξ
E_{11}	2 (l_f/d_f)
E_{22}	0.5
G_{12}	1.0
G_{21}	0.5

注：l_f 为纤维的长度，d_f 为纤维的直径。

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

Nielsen 对 Halpin – Tsai 方程进行了改进，在方程中包含了增强相的最大填充体积分数 ϕ_{max}，改进的方程可表示为：

$$\frac{E_c}{E_m}=\frac{1+\xi\eta V_f}{1-\eta\Psi V_f} \tag{8.4-14}$$

其中 $$\Psi\approx 1+\left(\frac{1-\phi_{max}}{\phi_{max}^2}\right)V_f$$

不同的纤维排列对应不同的纤维体积分数，最大纤维体积分数可由表 8.4-1 计算得到。

2) Cox 方程　对于定向排布的非连续纤维增强复合材料，纤维长度对复合材料模量的影响较大。Cox 方程可以用来预测定向纤维排布非连续增强复合材料的纵向模量 E_c（或者 E_{11}）：

$$E_c=\lambda E_f V_f+E_m\ (1-V_f) \tag{8.4-15}$$

其中 λ 可以写成：

$$\lambda=1-\frac{\tanh \beta l_f/2}{\beta l_f/2}$$

其中剪滞常数 β 可以由下时给出：

$$\beta=\sqrt{\frac{2G_m}{r_f^2 E_f \ln\ (R/r_f)}}$$

式中，G_m 是基体剪切模量；r_f 是纤维半径；R 是复合材料典型体积单元（RVE）的半径，与 V_f 和 r_f 的关系可以用下式表示：

$$\ln\ (R/r_f)\ =\frac{1}{2}\ln\ (\pi/V_f)\quad 正方排列 \tag{8.4-16}$$

$$\ln\ (R/r_f)\ =\frac{1}{2}\ln\ (2\pi/\sqrt{3}V_f)\quad 六方排列 \tag{8.4-17}$$

(2) 任意排布纤维增强复合材料

当纤维在基体中任意排布时，即杂乱无章地排布，可以分为两种情况：二维任意排布和三维任意排布。二维任意排布表示所有纤维在一个平面上杂乱无章排布，而三维任意排布表示所有纤维在三维空间上杂乱无章排布。

利用近似平均技术可以建立纤维三维任意排布复合材料模量的经验公式：

$$E_c=\frac{1}{5}E_{11}+\frac{4}{5}E_{22} \tag{8.4-18}$$

此处 E_{11} 和 E_{22} 分别表示定向纤维增强复合材料的纵向和横向模量。而对于二维任意分布纤维增强复合材料，预测复合材料模量的另一个经验公式可以表示为：

$$E_c=\frac{3}{8}E_{11}+\frac{5}{8}E_{22} \tag{8.4-19}$$

式（8.4-18）和式（8.4-19）预测复合材料模量的前提是需要首先知道或可以预测相应的定向纤维增强复合材料的模量 E_{11} 和 E_{22}。式（8.4-18）和式（8.4-19）是针对任意排布纤维增强复合材料而言的，因而也适合连续纤维复合材料的情况。

(3) 一般情况的非连续纤维增强复合材料

非连续纤维增强热塑性树脂基复合材料经常使用注射成形技术来制造，结果在最终的试样或产品中存在纤维长度和纤维方向分布。对于这样一个一般情况，复合材料性能包括模量等在内需要考虑纤维长度和纤维方向分布的影响。这样一个一般情况的性能预测需要知道纤维长度分布函数和纤维方向分布函数才可以进行。在 Fu – Lauke 的工作中对这个问题做了比较详细的研究。纤维长度分布的一个特点是非对称分布，并在长纤维部分具有一个“尾巴”。下面的函数可以用来描述纤维长度分布，即纤维长度概率密度函数：

$$f\ (l)\ =abl^{b-1}\exp\ (-al^b)\qquad l>0 \tag{8.4-20}$$

那么纤维长度累计分布函数 $F\ (l)$ 可通过对上式的积分得到：

$$F\ (l)\ =1-\exp\ (-al^b)\qquad l>0 \tag{8.4-21}$$

纤维平均长度可以从概率密度函数得到：

$$l_{mean}=\int_0^{l_{max}} lf(l)\mathrm{d}l=a^{-1/b}\Gamma(1/b+1) \tag{8.4-22}$$

上式中 l_{max} 表示最大纤维长度。最大概率密度对应的纤维长度定义为模式长度，可以对概率密度函数求微分并令结果为零从而得到：

$$l_{mod}=\ (\frac{1}{a}-\frac{1}{ab})^{1/b} \tag{8.4-23}$$

图 8.4-1 给出了纤维空间方向角 θ 和 ϕ 的定义。纤维方向角 θ 定义为纤维与 1 轴之间的夹角，1 轴的方向为纤维流动方向（如注射成形工艺）或受力方向；纤维方向角 ϕ 定义为纤维在 2 – 3 平面的投影与 2 轴的夹角，2 – 3 平面是其法线与 1 轴平行的平面。纤维方向分布也可以用概率密度函数来描述。纤维方向角（θ）的概率密度定义为纤维方向角在 θ 和 $\theta+\mathrm{d}\theta$ 之间的概率密度，而纤维方向角概率密度函数就是用来描述这样一个概率的情况。纤维方向角概率密度函数 $g\ (\theta)$ 可以用下式来表示：

$$g(\theta)=\frac{(\sin\theta)^{2p-1}(\cos\theta)^{2q-1}}{\int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}}(\sin\theta)^{2p-1}(\cos\theta)^{2q-1}\mathrm{d}\theta} \tag{8.4-24}$$

式中，p 和 q 是概率密度的形状参数，用于决定方向角分布曲线的形状。θ_{min} 表示最小纤维方向角，θ_{max} 表示最大纤维方向角。那么平均纤维方向角可以从概率密度函数得到：

$$\theta_{mean}=\int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}}\theta g(\theta)\mathrm{d}\theta \tag{8.4-25}$$

对概率密度函数求微分并令结果方程为零得到模式纤维方向角：

$$\theta_{mod}=\arctan\left(\frac{2p-1}{2q-1}\right)^{1/2} \tag{8.4-26}$$

纤维方向系数定义为（f_θ）：

$$f_\theta=2\int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}} g\ (\theta)\ \cos^2\theta\mathrm{d}\theta-1 \tag{8.4-27}$$

当 $f_\theta=-1$ 时［即 $g\ (\theta)\ =0$］，表示所有纤维都在 2 – 3 平面；$f_\theta=0$ 表示任意纤维分布，或者关于 $\theta=\pi/4$ 的对称分布。而 $f_\theta=1$ 表示所有纤维都平行于 1 轴的方向。

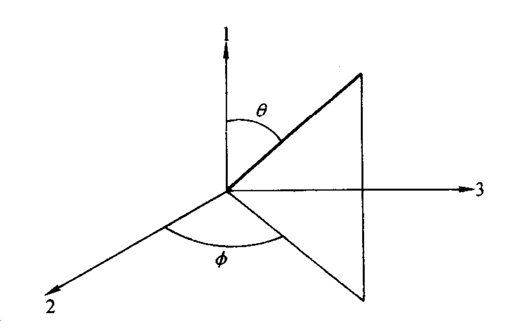


图 8.4-1　纤维空间方向角 θ 和 ϕ 的定义（粗线代表纤维）

纤维方向角 ϕ 的概率密度也可以同样地利用一个概率函数来描述，为了避免重复这里就不进行讨论。

对于一般情况的非连续纤维增强复合材料，可以根据层合板类推理论，先求得单向纤维复合材料的弹性参数。单向纤维复合材料的弹性参数前面已有讨论。然后，根据纤维方向角和纤维长度将纤维分类，再通过积分的办法将所有长度和方向角的纤维都包括在内，最后得到复合材料的模量 E_c 表达式：

$$E_c=\frac{A_{11}A_{22}-A_{12}^2}{A_{22}} \tag{8.4-28}$$

这里 A_{11}，A_{22} 和 A_{12} 可由下式求得：

$$A_{ij} = \int_{l_{\min}}^{l_{\max}} \int_{\theta_{\min}}^{\theta_{\max}} Q'_{ij} f(l) g(\theta) \mathrm{d}l \mathrm{d}\theta \qquad (8.4\text{-}29)$$

上式中 $l_{\min}$ 表示最小纤维长度，可以为零，或不为零。而 Q'_{ij} 由下面的矩阵得到：

$$\begin{Bmatrix} Q'_{11} \\ Q'_{22} \\ Q'_{12} \\ Q'_{66} \\ Q'_{16} \\ Q'_{26} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} m^4 & n^4 & 2m^2n^2 & 4m^2n^2 \\ n^4 & m^4 & 2m^2n^2 & 4m^2n^2 \\ m^2n^2 & m^2n^2 & m^4+n^4 & -4m^2n^2 \\ m^2n^2 & m^2n^2 & -2m^2n^2 & (m^2-n^2)^2 \\ m^3n & -mn^3 & mn^3-m^3n & 2(mn^3-m^3n) \\ mn^3 & -m^3n & m^3n-mn^3 & 2(m^3n-mn^3) \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} Q_{11} \\ Q_{22} \\ Q_{12} \\ Q_{66} \end{Bmatrix} \qquad (8.4\text{-}30)$$

这里 $m=\cos\theta$ 和 $n=\sin\theta$。而 Q_{11}、Q_{22}、Q_{12} 和 Q_{66} 由下面的一些式子得到：

$$Q_{11} = E_{11}/(1-\nu_{12}\nu_{21}) \qquad (8.4\text{-}31)$$

$$Q_{12} = \nu_{21} Q_{11} \qquad (8.4\text{-}32)$$

$$Q_{22} = E_{22}/(1-\nu_{12}\nu_{21}) \qquad (8.4\text{-}33)$$

$$Q_{66} = G_{12} \qquad (8.4\text{-}34)$$

其中 E_{11}、E_{22} 和 G_{12} 为单向纤维复合材料常数，前面已经讨论过。ν_{12} 和 ν_{21} 是单向纤维复合材料的纵向和横向泊松比。ν_{12} 可以表示为：

$$\nu_{12} = \nu_f V_f + \nu_m (1-V_f) \qquad (8.4\text{-}35)$$

这里 ν_f 和 ν_m 分别是纤维和基体的泊松比。ν_{21} 可以表示为

$$\nu_{21} = \nu_{12} E_{22}/E_{11} \qquad (8.4\text{-}36)$$

关于一般情况复合材料弹性模量的详细推导过程，如果读者感兴趣，可以查阅发表在 Compos.Sci.Technol 等杂志上的有关论文。另外，如果将纤维方向角 ϕ 也考虑在内，就可以研究复合材料弹性模量的各向异性情况。也就是说，在已知纤维和基体组元的弹性常数、纤维长度与方向角分布的情况下，可以预测任意方向上复合材料的弹性模量和其他弹性常数，其中包括单向纤维排布、二维和三维任意纤维排布情况。

3　连续纤维复合材料的弹性模量

(1) 各向同性纤维增强复合材料

对于连续单向纤维增强复合材料来说，有四个独立的弹性常数，它们分别是 E_{11}、E_{22}、G_{12} 和 ν_{12}。利用力的平衡条件、纤维和基体的应力－应变关系以及几何兼容性可以推导连续纤维增强复合材料的纵向弹性模量的混合法则表达式：

$$E_{11} = E_m (1-V_f) + E_f V_f \qquad (8.4\text{-}37)$$

基于载荷条件、复合材料和组元泊松比的定义以及总的复合材料横向位移等于各组元位移之和的条件，可以得到泊松比的混合法则表达式如下：

$$\nu_{12} = \nu_f V_f + \nu_m V_m \qquad (8.4\text{-}38)$$

这里 ν_f 是纤维的泊松比，而 ν_m 是基体的泊松比。在式(8.4-35)中用到过这一表达式，那是因为泊松比对纤维长度不是很敏感，所以对于非连续纤维复合材料的泊松比来说可以近似使用。

而反混合法则表达式经常用来预测单向连续纤维复合材料横向模量 E_{22}：

$$\frac{1}{E_{22}} = \frac{V_f}{E_f} + \frac{V_m}{E_m} \qquad (8.4\text{-}39)$$

另外，Tsai－Hahn 方程也可用来预测连续纤维复合材料横向模量 E_{22}：

$$\frac{1}{E_{22}} = \frac{1}{V_f + \eta_2 V_m}\left(\frac{V_f}{E_f} + \frac{\eta_2 V_m}{E_m}\right) \qquad (8.4\text{-}40)$$

这里 η_2 表示横向加载时的应力分割参数。对应 Tsai－Hahn 方程的平面剪切模量 G_{12} 可表示为：

$$\frac{1}{G_{12}} = \frac{1}{V_f + \eta_{12} V_m}\left(\frac{V_f}{G_f} + \frac{\eta_{12} V_m}{G_m}\right) \qquad (8.4\text{-}41)$$

这里 G_f 和 G_m 为纤维和基体的剪切模量；η_{12} 为平面剪切加载时的应力分割参数。

此外，方程（8.4-28）也可以用来预测一般情况（即有一个纤维方向分布）的连续纤维复合材料的模量，因为不需要考虑纤维长度的影响，在表达式中忽略纤维长度分布的积分项，其他参数要使用单向长纤维增强复合材料对应的弹性常数。

(2) 各向异性纤维增强复合材料

有些纤维（如碳纤维等）的性能显示各向异性特性。对于各向异性纤维增强复合材料，根据两组分的弹性常数推导得到的横向各向同性（定向纤维排布）复合材料的弹性常数列于表 8.4-3 中。基体被看作是各向同性材料。因此，对基体来讲只需要 E_m 和 ν_m 两个常数就可以，而对纤维来讲需要 5 个常数（E_{f1}，E_{f2}，G_{f12}，G_{f23} 和 ν_{f12}）。表 8.4-3 中给出了纤维复合材料的五个独立的常数（E_{11}，E_{12}，G_{12}，G_{23} 和 ν_{12}）的表达式。

表 8.4-3　横向各向同性复合材料的弹性常数

（假设基体各向同性和纤维各向异性）

纵向模量	$E_{11} = E_{f1} V_f + E_m V_m$
横向模量	$E_{22} = E_{33} = \dfrac{E_m}{1-\sqrt{V_f}\,(1-E_m/E_{f2})}$
剪切模量	$G_{12} = G_{13} = \dfrac{G_m}{1-\sqrt{V_f}\,(1-G_m/G_{f12})}$
剪切模量	$G_{23} = \dfrac{G_m}{1-\sqrt{V_f}\,(1-G_m/G_{f23})}$
泊松比	$\nu_{12} = \nu_{13} = \nu_{f12} V_f + \nu_m V_m$
泊松比	$\nu_{23} = \dfrac{E_{22}}{2G_{23}} - 1$

4　复合材料的强度

(1) 连续纤维复合材料

拉伸强度在复合材料中具有特别重要的意义。对于连续纤维复合材料来说，复合材料的强度的理论预测相对简单。与弹性模量一样，单向连续纤维增强复合材料的拉伸强度 σ_c 同样可用混合法则来预测

$$\sigma_c = \sigma_f V_f + \sigma_m V_m \qquad (8.4\text{-}42)$$

式中，σ_f 表示纤维拉伸强度；σ_m 为基体在复合材料失效时的应力。

(2) 非连续纤维复合材料

对于非连续纤维增强复合材料强度可以利用简单的改进型混合法则进行计算：

$$\sigma_c = \chi_1 \chi_2 \sigma_f V_f + \sigma_m V_m \qquad (8.4\text{-}43)$$

式中，χ_1 和 χ_2 分别是纤维方向因子和纤维长度因子，它们的乘积就是复合材料强度的纤维增强有效因子。对于单向非连续复合材料来说，$\chi_1 = 1$ 和 $\chi_2 < 1$。如果纤维长度均匀并等于 l，那么

$$\text{当 } l < l_c,\qquad \chi_2 = \frac{l}{2l_c} \qquad (8.4\text{-}44)$$

$$\text{当 } l \geq l_c,\qquad \chi_2 = 1 - \frac{l_c}{2l} \qquad (8.4\text{-}45)$$

这里 l_c 是临界纤维长度，等于

$$l_c = r_f \sigma_f / \tau_i \qquad (8.4\text{-}46)$$

这里 τ_i 是纤维/基体界面粘接强度。当纤维长度不均匀时（即不是一个常数），就要考虑具有亚临界纤维长度和超临界

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

纤维长度的纤维分别对强度的贡献，那么复合材料强度表达式为：

$$\sigma_c = \sum_{l_i = l_{min}}^{l_c} V_i \sigma_{fu} l_i / (2l_c) + \sum_{l_j = l_c}^{l_{max}} V_j \sigma_{fu} [1 - l_c / (2l_j)] + V_m \sigma_m \quad (8.4\text{-}47)$$

式中，V_i 和 V_j 表示亚纤维体积分数。上式没有考虑纤维方向的影响。如果考虑纤维方向的影响，则要引入纤维方向因子，从而得到

$$\sigma_c = \chi_1 \left\{ \sum_{l_i = l_{min}}^{l_c} V_i \sigma_{fu} l_i / (2l_c) + \sum_{l_j = l_c}^{l_{max}} V_j \sigma_{fu} [1 - l_c / (2l_j)] \right\} + V_m \sigma_m \quad (8.4\text{-}48)$$

此外，也可以根据上述层合板类推模型（即使用与层合板相似的理论）来分析推导非连续纤维复合材料的强度问题。将这个问题拆分成描述单一方向层合板的行为，以及将复合材料看作是单一方向排列的层合板的组合。当考虑纤维长度分布和纤维方向分布的函数时，可以推导得到复合材料的强度表达式：

$$\sigma_c = V_f \int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}} \int_{l_{min}}^{l_{max}} f(l) g(\theta) (l / l_{mean}) \sigma_{f\theta} \, dl \, d\theta + V_m \sigma_m \quad (8.4\text{-}49)$$

式中，$\sigma_{f\theta}$ 为纤维在复合材料中的平均桥接应力，是纤维方向角和长度的函数，详细定义请见 Fu 和 Lauke 的论文（Compo Sci Technol，1996）。上式可以用来讨论纤维长度和方向分布对非连续纤维增强热塑性树脂基复合材料强度的影响。对于单向纤维排列体系，即使具有大长径比的纤维，非连续纤维增强复合材料的强度一般都低于相同纤维含量的连续纤维体系的强度。另外，因为非连续纤维复合材料的强度与界面粘接情况有关，所以获得最大强度（平稳值）的非连续纤维体系中其临界长径比通常比相同纤维体积含量的相同体系获得最大刚度（平稳值）时的临界长径比要高得多。对于强度来讲，当长径比在 100～1500 左右（依赖于界面粘接强度）时，达到平稳值；而刚度的临界长径比值在 100 左右则可以达到平稳值。强度和刚度之间临界长径比的差距随着纤维-基体之间的粘接强度的增加和纤维与基体的强度比的降低而降低。

5　复合材料的断裂韧性

聚合物基复合材料的断裂韧性可能是所有力学响应中最难理解和预测的一个性能。对于大多数复合材料，包括短纤维复合材料体系，经验上经常是当强度提高时，韧性降低。因此，这一规律暗示了粘接程度提高了，韧性就会降低。通常这一规律对连续纤维增强的脆性基体体系是正确的，但一般不符合短纤维增强热塑性体系。例如，Di Benedetto及其合作者的一些研究成果表明通过提高短玻纤/聚苯醚树脂的界面粘接提高了断裂韧性；Friedrich针对各种热塑性基体体系也有相似的发现。尽管在基体中或选择性地在界面上添加柔性第三相来提高韧性方面作了各种尝试，至今仍然没有一个好的公式来预测和计算一个复合材料体系的断裂韧性。Lauke 和 Pompe 等人在这方面作了一些较深入的工作，他们尝试发展短纤维增强热塑性体系的断裂能和断裂韧性的微观力学理论解释。Fu 和 Lauke 在非连续纤维增强热塑性树脂基复合材料韧性方面特别强调了纤维拔出能的作用并对界面的影响进行了详细的研究。

纤维增强复合材料的断裂韧性是由相关失效机理贡献的总和。纤维增强热塑性树脂基复合材料失效机理可以概括如下：纤维/基体界面脱粘，滞后脱粘摩擦，基体塑性变形，基体断裂，纤维塑性变形，纤维断裂和纤维拔出。一般纤维如碳纤维和玻璃纤维等为脆性材料，所以纤维变形和断裂的贡献较小。热塑性树脂基体为韧性材料，一般对复合材料的断裂韧性有较大的贡献。然而，由于纤维的出现严重限制了基体的变形，从而大大降低了基体对复合材料断裂韧性的贡献。与界面相关的几个机理对复合材料断裂韧性的贡献较大，尤其是纤维拔出机理，据报道在非连续玻璃纤维增强热塑性树脂基复合材料中经常是能量的主要吸收机理。下面对纤维拔出能做一些介绍。

考虑纤维长度为 l 的纤维增强复合材料。假设纤维拔出长度从 0～$l/2$ 之间变化，平均纤维拔出长度为 $l/4$，那么纤维拔出能 W_{po} 可以由下式表示：

$$\text{当 } l < l_c, \qquad W_{po} = \frac{V_f \tau_f l^2}{6 d_f} \quad (8.4\text{-}50)$$

这里 τ_f 是界面摩擦剪切应力，假设沿纤维长度为常数，当纤维长度等于临界长度时为最大值

$$\text{当 } l = l_c, \qquad W_{po} = \frac{V_f \tau_f l_c^2}{6 d_f} \quad (8.4\text{-}51)$$

如果纤维长度大于临界纤维长度，那么可以被拔出的纤维百分数为 l_c/l（假设正态分布），纤维拔出长度范围为 0～$l_c/2$，那么 W_{po} 可由下式表示

$$\text{当 } l > l_c, \qquad W_{po} = \frac{V_f \tau_f l_c^2 \left(\frac{l_c}{l} \right)}{6 d_f} \quad (8.4\text{-}52)$$

如果纤维长度不是一个常数，而是有一个分布时，那么 W_{po} 可由下式表示

$$W_{po} = \frac{\tau_f}{6 d_f} \sum_{l_i \le l_c} V_i l_i^2 + \frac{\tau_f l_c^3}{6 d_f} \sum_{l_j > l_c} \frac{V_j}{l_j} \quad (8.4\text{-}53)$$

第一项考虑了亚临界纤维（$l < l_c$）的贡献，第二项考虑了超临界纤维（$l > l_c$）的贡献。V_i 和 V_j 分别表示亚临界纤维和超临界纤维的亚体积分数。也可以像讨论非连续纤维增强复合材料的模量和强度一样，纤维长度分布和纤维方向分布对复合材料纤维拔出能也有显著的影响。关于详细的讨论，请见 Fu 和 Lauke 发表在 J.Mater. Sci.（1997）杂志上的相关论文。

6　复合材料的热性能

（1）复合材料热膨胀性能

已知组分的材料常数和几何排列，计算复合材料线胀系数的方程有很多。对于给定的一种复合材料，不同的方程给出了完全不同的线胀系数值。然而，几乎所有的表达式给出的线胀系数的值都与根据简单的混合规则（$= \alpha_f V_f + \alpha_m V_f$）所得出的值不同。这是由于这些方程考虑了一个重要的事实，就是由于比基体线胀系数低的增强体的添加对基体产生了机械约束。下面我们给出一些单向纤维增强复合材料的线胀系数的表达式。所有理论分析都是建立在以下假定基础上：纤维和基体之间理想结合；纤维连续且理想排列；组分的性能不随温度变化。Schapery 在假定组分的泊松比相同的基础上，利用能量法推导了下面的纤维复合材料线胀系数的表达式。复合材料的纵向线胀系数表示为：

$$\alpha_{cl} = \frac{\alpha_m E_m V_m + \alpha_f E_f V_f}{E_m V_m + E_f V_f} \quad (8.4\text{-}54)$$

横向线胀系数表示为：

$$\alpha_{ct} \approx (1 + \nu_m) \alpha_m V_m + (1 + \nu_f) \alpha_f V_f - \alpha_{cl} \nu_c \quad (8.4\text{-}55)$$

其中

$$\nu_c = \nu_f V_f + \nu_m V_m$$

当纤维体积含量较低时，α_{ct} 近似表示为：

$$\alpha_{ct} \approx (1 + \nu_m) \alpha_m V_m + \alpha_f V_f \quad (8.4\text{-}56)$$

如果复合材料含有三维空间任意取向的纤维，那么线胀系数将呈现各向同性。我们可以写出它的各向同性的线胀系数：

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

$$\alpha = \frac{\alpha_{cl} + \alpha_{ct}}{3} \tag{8.4-57}$$

其中 α_{cl}和 α_{ct}由式（8.4-54）和式（8.4-55）给出。

应当指出纤维长度和纤维方向对线胀系数有一定的影响。明显地，热膨胀特性对纤维长度较为敏感。当纤维长度较长时，对基体的约束较高。较低约束的极限情况就是基体中含有球形颗粒，其长径比等于 1。长径比为无穷大的连续纤维表现为另一种约束极限的情况。

纤维长度对热膨胀的影响可由下式表示：

$$\alpha_{11} = \frac{k_{\alpha_f} V_f E_f + \alpha_m V_m E_m + \alpha_i V_i E_i}{k V_f E_f + V_m E_m + V_i E_i} \tag{8.4-58}$$

其中 k 值由下式给出：

$$k = \frac{l}{2l_c} \qquad (l < l_c,\ 0 < k < 0.5)$$

$$k = 1 - \frac{l_c}{2l} \qquad (l > l_c,\ 0 > k > 1)$$

式中，l 为纤维长度，l_c 为临界纤维长度。

(2) 复合材料导热性能

材料中的热流动与温度梯度成一定的比例，这个量就定义为热导率。因此，大多数通用公式采用指数表示，可写为：

$$q_i = -K_{ij} \mathrm{d}T/\mathrm{d}x_j \tag{8.4-59}$$

式中，q_i 为沿 x_i 轴方向的热流量；$\mathrm{d}T/\mathrm{d}x_j$ 为沿着垂直于 x_j 轴平面的温度梯度；K_{ij} 为热导率。尽管对于多数情况，K_{ij} 通常不是一个对称张量，但对于大多结晶体系，它是一个对称张量。对于各向同性材料，K_{ij}变为一个标量参数 K。对于正交方向的各向异性材料，我们假定沿三个主轴方向有三个常量 K_{11}、K_{22}和 K_{33}。

对于横向同性材料，如单向纤维增强复合材料，有二个常量：轴向热导 K_{cl}和横向热导 K_{ct}。轴向热导 K_{cl}由混合定律表达式预测

$$K_1 = K_{cl} = K_{f1} V_f + K_m V_m \tag{8.4-60}$$

式中，K_{f1}为轴向纤维热导；K_m 为各向同性的基体热导。

对于单向排列纤维复合材料的横向热导（例如，横向同性）可由下式表示：

$$K_{ct} = K_2 = K_{f2} K_m / (K_{f2} V_f + K_m V_m) \tag{8.4-61}$$

式中，K_{f2}为横向纤维热导。

我们也可采用 Haplin－Tsai－Kardos 方程式得到下面的关于单向纤维复合材料的横向热导表达式：

$$K_{c2} = K_{c3} = K_{ct} = (1-\eta V_f) / (1-\eta V_f) K_m \tag{8.4-62}$$

式中

$$\eta = [(K_{f2}/K_m) - 1] / [(K_{f2}/Km) + 1]$$

如果我们已知方向 1 和 2 的热导，可由下列方程分别得出任意方向 x 和 y 的热导率 K_x 和 K_y。

$$K_x = K_1 \cos^2\theta + K_2 \sin^2\theta \tag{8.4-63}$$

$$K_y = K_1 \sin^2\theta + K_2 \cos^2\theta \tag{8.4-64}$$

$$K_{xy} = (K_2 - K_1) \sin\theta\cos\theta \tag{8.4-65}$$

式中，θ 为 x 轴与 1 轴的夹角。

(3) 复合材料比热容

单向长纤维增强复合材料的比热容也基本遵从混合法则：

$$c_c = c_m (1 - V_f) + c_f V_f \tag{8.4-66}$$

式中，c 表示比热容；下标 c、m 和 f 表示复合材料、基体和纤维材料。

编写：傅绍云（中国科学院理化技术研究所）

第5章　热塑性聚合物基复合材料的蠕变和疲劳性能

热塑性聚合物的分子结构与金属等传统材料不同，聚合物大分子之间由较弱的次级键结合在一起，而金属则由较强的金属键结合在一起。当受到外力时，聚合物的分子结构局部尺度上迅速发生重排，但在大尺度上重排变化相当缓慢。这些大尺度的重排就叫做“蠕变”响应。“时间依赖”行为术语常被用作蠕变行为的同义词。然而，这个词在广义上被用来描述聚合物“应力松弛”响应。局部重排可以处理为类似弹簧状弹性材料的瞬时虎克（Hookean）响应，而缓慢长时间的重排变化类似于流态黏性材料的流动。因为高聚物表现出两种重排情况，它们的响应就叫做黏弹性。当材料需要长期使用时，时间依赖特性就显得特别重要。应当适当去理解“长期”这个词，因为在高温下的“短期”也等于常温下的“长期”。从这一点上来说，蠕变柔量是决定材料结构长期尺寸稳定性的一个重要特性。然而，特别是在高温时，为了保证结构尺寸的完整性，蠕变流动是一个在材料设计时必须考虑的问题。在这一章里，我们将首先介绍热塑性树脂基体材料的时间依赖特性，然后介绍纤维增强热塑性复合材料的蠕变行为。

热塑性树脂基复合材料疲劳性能的研究相对较少。疲劳强度定义为材料在动态加载条件下的材料强度。失效是指材料不可逆的损伤过程，而断裂是指材料断裂成两部分或更多部分。疲劳强度与某一个具体的失效或断裂机理有关。热塑性树脂基复合材料疲劳性能的研究包括非连续和连续纤维增强复合材料的疲劳行为两部分。在这一章里我们将首先描述用于这类材料疲劳性能测试的实验方法，然后对热塑性树脂基复合材料的疲劳性能进行介绍。对热塑性复合材料疲劳性能的研究有助于人们在设计时选择合适的热塑性树脂基复合材料和理解这一类材料的疲劳行为。

1　黏弹性能的定义

在一个完整的均相弹性体中，加载产生一定的形变，应力 σ 与应变 ε 的关系式为：

$$\sigma = E\varepsilon \qquad (8.5\text{-}1)$$

这里的 E 是弹性模量或者拉伸模量，$\sigma = F/A$，$\varepsilon = \Delta L/L$，F 为载荷，A 为横截面积，ΔL 为长度变量，L 为长度。

拉伸模量 E 是材料特性。如果 σ 和 ε 可以由实验测量得到的话，根据 σ/ε 可以得到 E 的值。在低应变下虎克（Hookean）应力－应变关系可以保持良好的线性关系。对于粘弹性材料来说，材料特性 E 随时间而改变，被定义为应力松弛模量 E（t）。在实验中物体应变保持常数 ε_0，应力作为时间函数来测量，应力松弛模量由下式给出：

$$E(t) = \frac{1}{\varepsilon_0}\sigma(t) \qquad (8.5\text{-}2)$$

反之，如果物体内应力保持常数 σ_0，将应变作为时间函数来测量，蠕变柔量由下式给出：

$$D(t) = \frac{1}{\sigma_0}\varepsilon(t) \qquad (8.5\text{-}3)$$

应力松弛和蠕变柔量是依赖于时间的“瞬时”特性。准确地说

$$D(t) \neq \frac{1}{E(t)} \qquad (8.5\text{-}4)$$

$D(t)$和 $E(t)$的关系可以通过推导得到。随时间变化的应力、应变和模量可由下面的积分形式给出

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^{t} E(t-\tau)\frac{\partial \varepsilon}{\partial \tau}d\tau = E^* d\varepsilon \qquad (8.5\text{-}5)$$

$$\varepsilon(t) = \int_{-\infty}^{t} D(t-\tau)\frac{\partial \sigma}{\partial \tau}d\tau = D^* d\sigma \qquad (8.5\text{-}6)$$

$$D^* dE = 1 \qquad (8.5\text{-}7)$$

在 $t=0$ 之前材料没有负载历史，对式（8.5-5）和式方程（8.5-6）进行 Laplace 变换，得到，

$$\bar{\sigma}(s) = s\bar{E}(s)\bar{\varepsilon}(s) \qquad (8.5\text{-}8)$$

$$\bar{\varepsilon}(s) = s\bar{D}(s)\bar{\sigma}(s) \qquad (8.5\text{-}9)$$

然后得到：

$$s^2\,\overline{E}\overline{D} = 1 \qquad (8.5\text{-}10)$$

方程（8.5-10）把模量和柔量联系起来了。当知道模量和柔量的其中一个，另一个则可以通过方程（8.5-10）的 Laplace 反变换得到。

对于黏弹性材料，按应力和应变作为时间的正弦函数来进行测试。这类实验被称为动力学力学实验。以应变作为时间的正弦函数，应力由下式给出

$$\sigma(t) = E^*(i\omega)\varepsilon(t) \qquad (8.5\text{-}11)$$

这里 E^*（$i\omega$）是复合材料的复数动力模量；ω 是频率，$i=\sqrt{-1}$，而

$$E^*(i\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega) \qquad (8.5\text{-}12)$$

其中 E'（ω）是储能模量；iE''（ω）是损耗模量。

动力模量 E^* 与动力柔量 D^* 之间有一个简单关系：

$$D^*(i\omega) = \frac{1}{E^*(i\omega)} = D'(\omega) - iD''(\omega) \qquad (8.5\text{-}13)$$

这里 D'是储能柔量；D''是损耗柔量。

聚合物的物理和化学结构不随时间改变，那么动力特性与蠕变特性和应力松弛特性的关系为：

$$D'(\omega) = D_e - \int_0^{\infty} \omega[D_e - D(t) + t/\eta]\sin\omega t\,dt \qquad (8.5\text{-}14)$$

$$D''(\omega) = \omega\int_0^{\infty}[D_e - D(t) + t/\eta]\cos\omega t\,dt + 1/\omega\eta \qquad (8.5\text{-}15)$$

$$E'(\omega) = E_e + \omega\int_0^{\infty}[E(t) - E_e]\sin\omega t\,dt \qquad (8.5\text{-}16)$$

$$E''(\omega) = \omega\int_0^{\infty}[E(t) - E_e]\cos\omega t\,dt \qquad (8.5\text{-}17)$$

D_e 是平衡柔量，E_e 是平衡模量。蠕变柔量 D（t）和应力松弛模量 E（t）可以通过相应的方程（8.5-14）～方程（8.5-17）的反变换得到。

当模量和柔量对时间依赖特性可以在双对数坐标中表示成线性关系时，可以建立几个近似关系式。高性能热塑性塑料在它们的正常使用温度下不太表现出强烈的时间依赖性，因此可以适用。那么可以得到：

$$E(t) = [E'(\omega) - 0.4E''(0.4\omega) + 0.014E''(10\omega)]_{\omega=1/t} \qquad (8.5\text{-}18)$$

$$D(t) = [D'(\omega) + 0.4D''(0.4\omega) - 0.014D''(10\omega)]_{\omega=1/t} \qquad (8.5\text{-}19)$$

应当强调的是上述关系对于未老化聚合物是有效的。对于老化的聚合物，应当非常谨慎地使用这些关系，以致可以处理好相应的老化时间和受热历程。老化对于聚合物黏弹性质的影响将在下面讨论。

2　热塑性基体材料的物理老化

任何聚合物都有一个玻璃化温度 T_g。玻璃化温度以下，聚合物呈玻璃态，相对于橡胶态来说这时的松弛过程变得非

常慢。图8.5-1给出了几个聚合物的拉伸模量与温度的关系。因为 T_g 以下缓慢的分子响应，模量改变也非常缓慢。温度高于 T_g 时模量急剧降低，很明显这时聚合物作为结构材料已经没有什么大的用途了。模量的降低对于无定形热塑性塑料来说是非常严重的。对于半结晶热塑性塑料如聚醚醚酮（PEEK）来说，这种降低是逐渐发生的，但是却大到足以使 T_g 成为实际使用温度的上限。因此，接下来主要讨论低于 T_g 时的热塑性聚合物基体材料的黏弹特性。

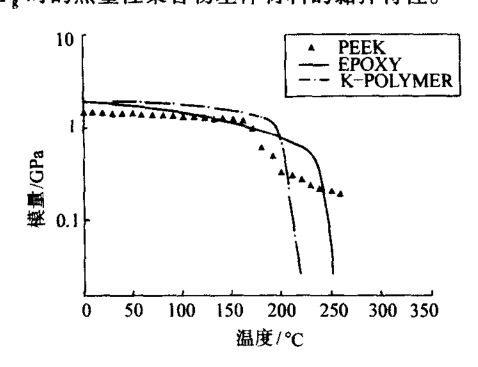


图8.5-1 几个聚合物的模量与温度的关系

图8.5-2显示了含22%结晶PEEK的拉伸蠕变柔量与老化时间的关系。所有的柔量曲线都是瞬时蠕变曲线，因此蠕变响应受到蠕变实验时间内的老化的影响最小。从图8.5-2看出，在更长的老化时间下，曲线向右偏移。这种右向偏移是聚合物松弛时间延长引起的结果。所以，在给定的实验时间内，老化效应致使聚合物具有更低的柔量。

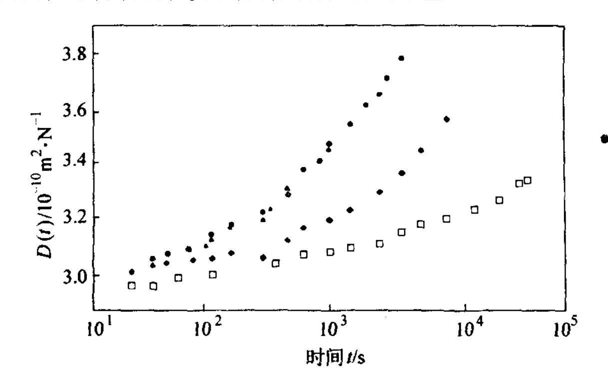


图8.5-2 22%结晶PEEK在不同老化时间（h）下的蠕变柔量 $D(t)$

● 0.5；▲ 5；■ 215；□ 0.5（在130℃进行老化和蠕变测试）

图8.5-3表示老化时间对剪切损耗模量 G'' 的影响。随着老化时间的增加曲线向左偏移。漂移的方向与蠕变实验中观察到的一致。由于频率与实验时间成反比关系，它的偏移方向就与蠕变实验中观察到的现象相反。也可以将损耗模量的改变量看作是同一个频率下老化时间的函数，那么损耗模量随老化时间而下降。

3 热塑性基体材料的黏弹响应

图8.5-4表示了半晶态PEEK的动力剪切模量和损耗角正切值（$\tan\delta$）与温度的关系。正如 $\tan\delta$ 曲线的最大值所显示的，玻璃化温度 T_g 出现在155℃。玻璃化温度以上动力模量的大小显著下降。在120℃以下模量与温度关系不大，但是在140～200℃之间模量随温度明显下降。玻璃化温度代表了聚合物作为结构材料使用时的上限温度。所以，接下来我们讨论低于玻璃化温度的黏弹特性。

图8.5-5表示了无定形PEEK的拉伸储能柔量对频率的依赖性。随着温度的上升，柔量上升从而模量下降。在给定温度下，随着频率的上升，柔量下降从而模量上升，这表明聚合物在更高频率下的响应变得更加有弹性了。

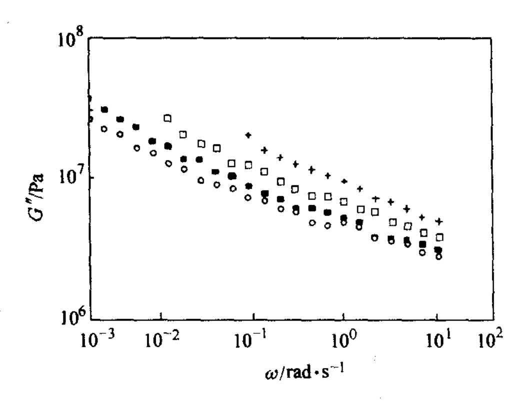


图8.5-3 33%结晶PEEK130℃下经不同老化时间（s）后的剪切损耗模量 G''（Pa）与频率 ω 的关系

+ 4 000；□ 16 000；■ 50 000；○ 200 000

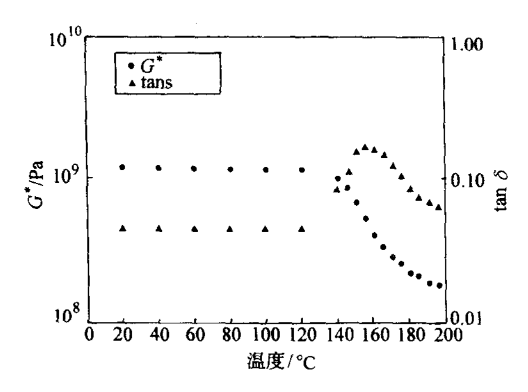


图8.5-4 33%结晶PEEK在5 rad/s和0.1%应变下剪切模量 $|G^*|$ 和 $\tan\delta$ 与温度的关系

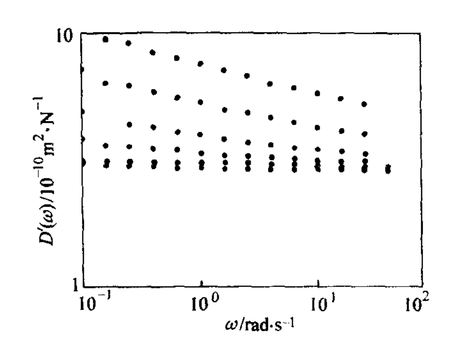


图8.5-5 无定形聚醚醚酮在0.1%应变和不同温度（℃）下的拉伸储能柔量 $D'(\omega)$

（温度/℃：由下往上为：120，130，140，145，150，155）

4 热塑性复合材料的蠕变性能

在这一节里我们将看看聚合物基体材料的黏弹性响应是如何反映到复合材料的黏弹性响应中。其他影响复合材料黏弹性行为的因素还有增强相和复合材料的微观结构。这里不讨论增强相的体积分数，因为它对复合材料弹性和黏弹性都具有单调的影响，也即随纤维含量的增加，复合材料的性质朝纤维性质方向单调地变化。

在复合材料应用的多种增强组分中，相当一部分是由非聚合物组成的。玻璃纤维、碳纤维、石墨纤维、陶瓷纤维、

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

金属纤维、矿物纤维、滑石粉和其他矿物质都是非聚合物增强剂，它们的力学性能可以认为是不依赖于时间的性质。这些材料甚至在300℃时也没有表现出显著的时间依赖性，这个温度代表了聚合物复合材料的实际使用上限温度。在室温下，黏弹性响应更加微弱，因此可以假设这些性质具有时间独立性（不依赖于时间）。它们的力学响应可以看作是纯的"弹性"而非"黏弹性"。

有一系列聚合物增强纤维，包括尼龙、聚乙烯、凯夫拉和其他液晶聚合物。因为这些分子结构之间存在显著的差异，所以不可能归纳出这些性能的时间依赖性的一般情况。举例来说，130℃的时候，凯夫拉纤维有非常小的黏弹性响应而聚乙烯实际上已经熔化了。所以聚乙烯不能用于高温环境，应当用凯夫拉纤维来代替。高温使用的聚合物的黏弹性响应通常可以在中温忽略，这种"瞬时"弹性性质也可以用于对复合材料黏弹性质的分析。

图8.5-6给出了短碳纤维增强PEEK的拉伸蠕变柔量。实验温度范围从130℃到150℃，每个温度都经历3 h。更高的温度数据可以以130℃为参考温度将主曲线偏移得到。使用从纯PEEK结果得到的偏移因子，可以将这条曲线偏移得到超长时间范围的主曲线，如图8.5-7所示。根据主曲线可以预测复合材料的刚度在4个月内瞬时值由7 GPa下降到了5 GPa（大约下降了25%）。

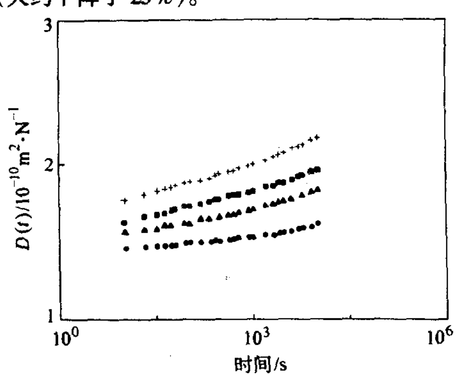


图8.5-6　在不同温度（℃）下短碳纤维增强PEEK的拉伸蠕变响应

● 130；▲ 140；■ 145；+ 150；

实验前预先老化16h

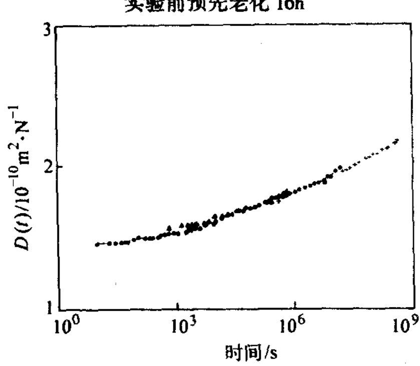


图8.5-7　在130℃参考温度下短碳纤维增强PEEK的拉伸蠕变柔量"主曲线"

图8.5-8给出了短碳纤维增强PEEK的动力学力学响应情况。在频率范围0.1～100 rad/s和温度范围90～160℃下测量了剪切损耗柔量J''。使用纯PEEK得到的偏移因子，将较高温度的曲线偏移到较低频率可以得到"平缓"的主曲线。以上例子表明：聚合物分子运动是聚合物基复合材料黏弹性行为的主要原因。

连续碳纤维增强PEEK复合材料的蠕变响应如图8.5-9所示。从曲线可以看出，甚至在120℃高温下一个月后蠕变流动也不明显。对于单向纤维增强复合材料来说这一点也不奇怪，因为在纤维方向上的复合材料模量可以通过简单的"混合规则"精确计算得到。在单向纤维增强热塑性复合材料中，假设碳纤维的体积分数为60%，纤维方向上的复合材料模量主要由纤维模量来控制，基体对于复合材料模量的贡献不到2%。换句话说，纤维方向的复合材料模量是由独立于时间的纤维模量控制的。

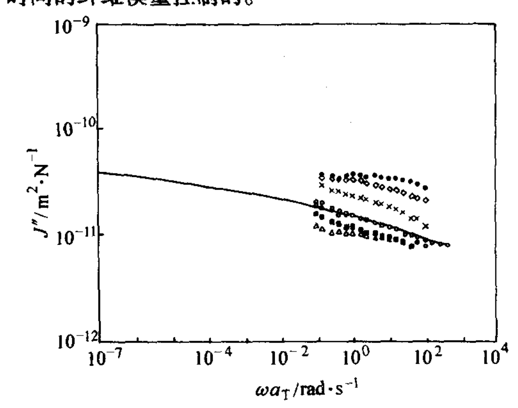


图8.5-8　在参考温度130℃下短碳纤维增强PEEK复合材料的剪切损耗柔量"主曲线"。实验数据基于下列温度（℃）：

△ 90；■ 120；○ 130；× 140；◇ 150；● 160

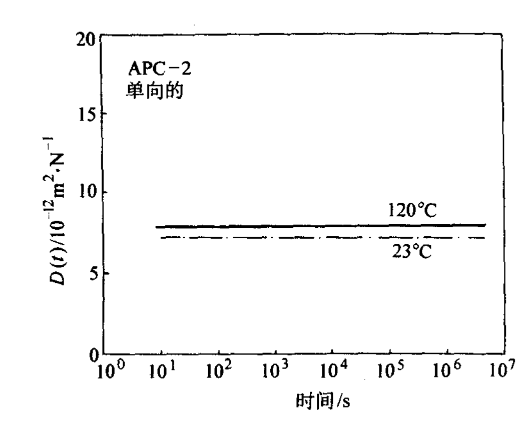


图8.5-9　单向碳纤维/PEEK复合材料在23℃和120℃下沿着纤维方向的拉伸蠕变响应与时间的关系

当考虑与纤维轴向成45°方向上的复合材料性能时，情况会有所不同。这时的复合材料性能也由基体控制。图8.5-10表示了23℃下AS4碳纤维/PEEK体系的复合材料层合

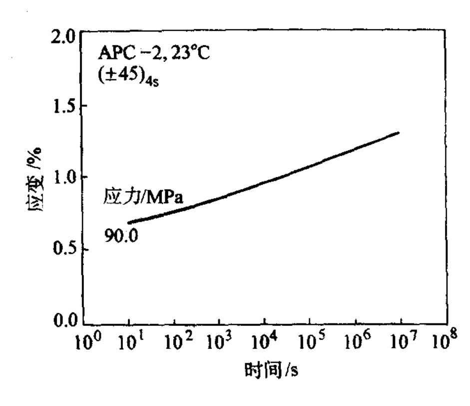


图8.5-10　在23℃下碳纤维/PEEK复合材料层合板$(\pm45)_{4s}$的蠕变响应

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

板（±45°）$_{4s}$的拉伸蠕变数据。可以看到热塑性复合材料的应变从瞬时值大约0.65%（应力水平是90 MPa）在4个月内变为原来的2倍（大约为1.35%）。相应的模量却下降了50%。一个类似（±45°）$_{4s}$石墨/PEEK复合材料层合板在稍微高一点的温度80℃时的蠕变响应如图8.5-11所示。从这里可以看到应变从瞬时值0.3%（应力水平45 MPa）到两个月后成为2倍即0.6%。

那么能否根据复合材料的组成部分来预测它的黏弹性质呢？如果已知复合材料的有效弹性性质为组元性质的函数，那么这种预测就是可能的，聚合物复合材料黏弹性响应可以根据黏弹性相关原则得到。

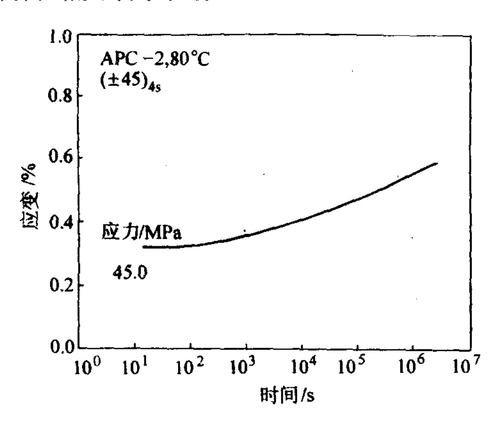


图8.5-11 在80℃下石墨/PEEK复合材料层合板（±45）$_{4s}$的蠕变响应

5 热塑性复合材料疲劳实验

疲劳指的是在动态加载条件下的材料强度，疲劳强度是动态加载的结果。热塑性树脂基复合材料在相同的应力场下静态和动态强度是不一样的。对于金属和热固性复合材料并不一定如此，因为这些情况的黏弹性因素并不总起作用。疲劳强度和具体的失效或断裂机理有关。如果在材料里产生一个裂纹，那么应力可以延伸裂纹的尺寸。如果加载是动态的，这个过程就是疲劳裂纹扩展。例如，假使裂纹是尖锐的，那么裂纹扩展是非常可能的。另一方面，假使裂纹是钝的，钝裂纹转化成尖锐裂纹需要消耗能量，然后裂纹才能扩展。对于裂纹扩展的情况，疲劳实验的目的是为了测量扩展裂纹的尺寸和了解应力场。如果在一个结构或材料里没有引入任何损伤，材料疲劳强度就与材料固有的缺陷有关。应力场的大小对这样的固有缺陷如何演变成损伤或成为断裂点具有非常严重的影响，但断裂机理需要通过观察才能获得。

热塑性树脂基复合材料以黏弹性聚合物为基体材料。除了常规的实验方法外，针对这些材料对时间的依赖性有一系列疲劳实验的新方法。本节主要讨论三个这样的方法。

（1）恒定速率应力下的疲劳

疲劳实验需要施加动力应力或应变，最简单和最通常的方法是在一恒定频率下采用正方形、正弦或三角波形。这种方法从技术上讲是合理的，因此特别常用。若需要在大于10^6循环次数下获得疲劳强度，则需要考虑测试时间。一般地，可通过增减波形频率来减小测试时间，但这些变化会增加自生热效应。

针对上述问题人们设计了一个新方法，此方法采用了恒定频率的应力，并应用三角波形，在单值速率下施加最大应力。不过，对三角波形来说，要应用一系列频率。此技术的原理如图8.5-12所示。

第一步，在力的作用下使试样变形，并在应力σ_1时在t_1时间完成静态断裂。选择应力（σ_2）水平进行疲劳实验，如果施加应力的速率和静态实验的相同（即速率为σ_1/t_1），在加载期间不发生断裂（$\sigma_2<\sigma_1$，断裂应力为σ_1）。如果在时间t_2时达到此应力水平（σ_2），并在频率为$1/(2t_2)$的三角波形下试样继续发生变形。这一过程一直持续到第n_2个循环次数时试样发生断裂为止。如果选择一个更低的应力水平σ_3进行疲劳实验，也以和前面相同的速率施加应力。如果在t_3时间时达到这个应力水平，以$1/(2t_3)$的频率继续采用三角波形。因为$t_2>t_3$，随着最大应力减小时，那么实验频率将需要增加。因此，对于相对快的实验，则获得相对低的应力疲劳数据，还可能有自生热效应的发生。当然，应力水平越高，这些自生热效应越严重。

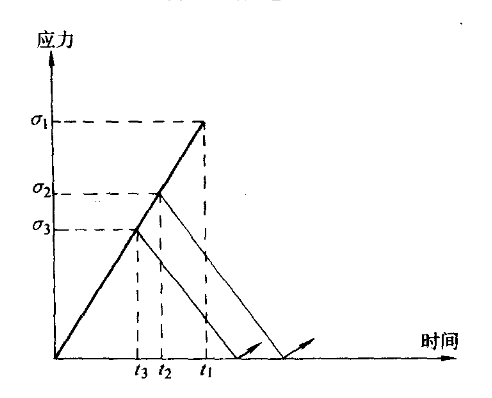


图8.5-12 恒定速率应力加载示意图

（2）疲劳状态下的动态力学分析

疲劳实验中复合材料损伤开始的检测非常关键。许多研究者使用了各种技术观察了试样疲劳破坏后的损伤状况，这些技术包括射线照相、超声C－扫描、光学和电子显微技术。也有一些原位技术，能在疲劳实验期间原位监测材料的损伤情况。其中方法之一为疲劳实验期间的动态力学分析。

这个方法的原理表明在施加的应力σ和相应的应变ε之间有一个相的滞后，图8.5-13显示了正弦波形应力与应变响应的相滞后示意图。应用正弦波形的每个循环周次内，应力－应变图产生一个滞后回线（见图8.5-14）。

线性黏弹性材料的损耗因子（也叫阻尼因子）可由$\tan\delta$表示

$$\tan\delta=E''/E'$$

式中，E'为储能模量；E''为损耗模量。E'与单位循环的储能峰值（$\sigma\varepsilon$）成正比，E''与单位循环（U）（U为滞后回线的面积）消耗的净能量成正比。因此，单位循环的$\tan\delta$可由$U/\sigma\varepsilon$的比值计算得到。

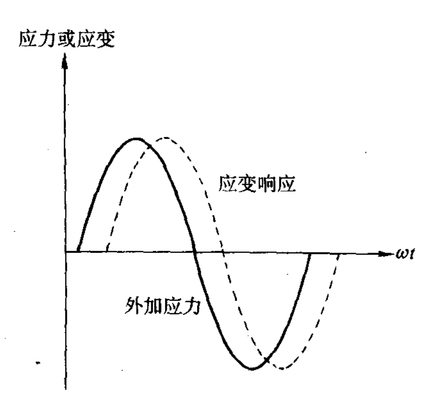


图8.5-13 外加应力与应变响应之间的相滞后

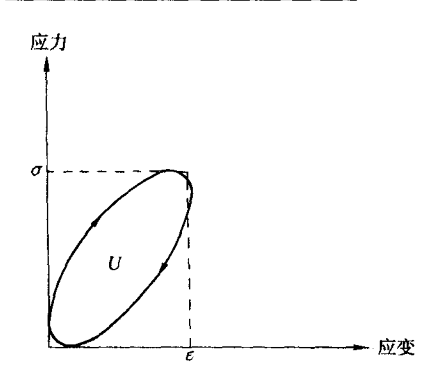


图 8.5-14 正弦波形滞后回线

这些测量的目的是为了监控失效起始点。由滞后回线所包围的面积可测量 $\tan\delta$ 值，实验过程中也能够确定模量值。此方法在监控损伤方面有着广泛的应用，但也至少有两个局限性。首先，这个方法有线性黏弹性行为的隐性假定，当达到快要断裂时，这个假定就有问题，因此阻尼因子的绝对精确度就值得怀疑。其次，阻尼因子随温度的升高而增加，这使得损伤起始过程复杂化，造成损坏的监视不清晰。这种方法可通过仅仅监控储能模量的降低并与材料内损伤的变化联系起来得到简化。

(3) 自生热效应

有关热塑性复合材料疲劳性能方面的大量工作引起人们关注温度上升效应。尤其是，当实验频率增大时，温度升高的幅度随之加大，疲劳损伤机理也从根本上发生了变化。举个例子来说，此时热塑性复合材料中的微纹和裂纹的产生与扩展被剪切屈服过程所代替。

这个热效应被称作自生热过程，即自发产生的。这样描述似乎准确和合适，但很可能是实验过程中的人为现象，尤其当实验是为了给工程设计提供数据的时候。所以，重要的是理解自生热效应过程，尤其在实验室的实验设计时应该尽量减小这种效应。如果不能意识到这一点，那么就可能对热塑性复合材料的抗疲劳性能做出不合理的判断。许多工作者研究了热塑性复合材料的自生热效应。如果每个疲劳周期的能量分为储能和损耗能（损耗能和储能的比值叫做衰减率），那么损耗能由以下几项加和得到

$$U_1 = U_f + U_d + U_T \tag{8.5-20}$$

式中，U_f 为试样每单位体积的断裂能；U_d 为每单位体积通过热传导、对流和辐射传热给试样周围从而引起的能量损耗；U_T 为试样每单位体积因为升温而吸收的能量。U_T 由下式得到：

$$U_T = \rho c_p \Delta T \tag{8.5-21}$$

式中，ρ 为试样密度；c_p 为在给定压力下的比热容；ΔT 为升温值。因此，试样每单位体积升温所需要的能量可以通过材料的特性参数和疲劳实验时温度升高值来计算。

6 非连续增强复合材料的疲劳性能

热塑性树脂基复合材料是以黏弹性材料为基体，复合材料的强度依赖于加载时间。时间依赖强度最简单的表现就是强度大小与加载时间有关，还与加载方式（即静加载或动态加载）有关。因此，加载波形的频率对疲劳强度将有一定的影响。时间依赖强度还表现在卸载后的恢复能力。循环波形加载时试样变形，卸载时按时间依赖方式还原。由于疲劳的缘故，这个过程会引起材料的韧脆转变。卸载期间即使变形恢复，如果变形保持在较高水平，韧性失效将可能发生。因此，当应力场足以引起断裂时，将可以观察到韧性断裂。另一方面，由于小载荷加载或卸载引起的变形水平足够低时，材料内的固有缺陷将处于受约束状态。这是裂纹生长的理想条件，因此在这些条件下假如应力场足以引起断裂，那么将可以观察到脆性断裂。此外，时间依赖强度还与时间滞后有联系。外加应力与应变之间的相滞后和时间依赖变形及恢复会导致材料吸收的应变能的逐步增加。

假如一个构件在使用中经受疲劳加载，设计者肯定需要确定这个构件或用来做这个构件的材料是否可以满足使用的条件。有两个主要的方法可确定这个条件。其一就是让构件在实际条件下服役，然后检验它的性能是否满足条件。另一方法就是进行工程应力分析，结合全面的材料性能评估。虽然这个方法本身不够直接，但可以得到工程问题的一般解。很难说这两个方法哪个更好，它们各有优点。在讨论热塑性树脂基复合材料的疲劳性能时，我们将接受第二个方法。

疲劳实验涉及拉伸、压缩、剪切或其他形式的加载，也可以是联合加载。实验可以是通过力来控制，也可以是变形来控制。设定一个极限力或应力，试样将产生变形。同样，设定一个变形极限或应变极限，试样将受到力或应力的作用。前者是载荷控制疲劳加载，后者是位移控制疲劳加载。一般来说，载荷控制导致非稳定断裂，位移控制导致稳定断裂。因此，载荷控制实质上更加严重。载荷构形可以根据 R 值来描述。R 值是最小应力与最大应力的比值，并且总是小于 1。

$$R = \sigma_{min}/\sigma_{max} \tag{8.5-22}$$

非连续长纤维增强热塑性复合材料的长纤维结构具有阻止裂纹扩展的能力，这可以从拉伸疲劳性能数据的提高看出来（见表 8.5-1）。比较 50%（质量分数）的长玻维和短玻纤增强尼龙 6，6 的疲劳性能数据可以发现，室温下长纤维复合材料要高出 40%，120℃时要高出 50%。

表 8.5-1 非连续玻纤增强尼龙 6，6 的疲劳性能

条件	材料	失效应力/MPa			
		10^4 周	10^5 周	10^6 周	10^7 周
23℃	尼龙树脂	45	41	37	36
	50%短玻纤	89	81	79	79
	50%长玻纤	120	111	108	108
120℃	50%短玻纤	79	65	56	49
	50%长玻纤	108	93	83	73

注：50%为质量分数。

图 8.5-15 显示了 0.5 Hz 载荷控制矩形波形下 23°C 时尼龙 66 和短玻纤增强复合材料的疲劳性能。尼龙基体材料直到 10^6 循环次数时仍表现为韧性断裂。50 %（质量分数）玻纤增强复合材料的疲劳性能表现出各向异性，即 0°和 90°试样的疲劳性能不同，这是由于短纤维复合材料的皮层/芯层结构对此产生的影响。另外，由于玻璃纤维的非连续特性，基体对复合材料的疲劳性能有重要的影响。这个现象比较普遍，在短碳纤增强热塑性聚合物基（如 PEEK）复合材料中也曾观察到。

纤维含量对短纤维复合材料疲劳性能有显著的影响。短玻纤增强聚醚砜复合材料 0°试样的疲劳性能如图 8.5-16 所示。基体材料在 10^4 循环次数时表现出了韧－脆转变。这个转变是无定形塑料可预测到的疲劳特性。短纤维复合材料也表现出了韧－脆转变特性，但发生在稍高的循环周期。热塑性基体材料的韧－脆转变特性是导致复合材料韧－脆转变的主要原因。30%（质量分数）玻纤增强复合材料的转折点更加滞后，与 20%（质量分数）玻纤增强复合材料的情况比较可以看出，30%（质量分数）玻纤增强复合材料韧－脆转变在更高的循环次数后发生。

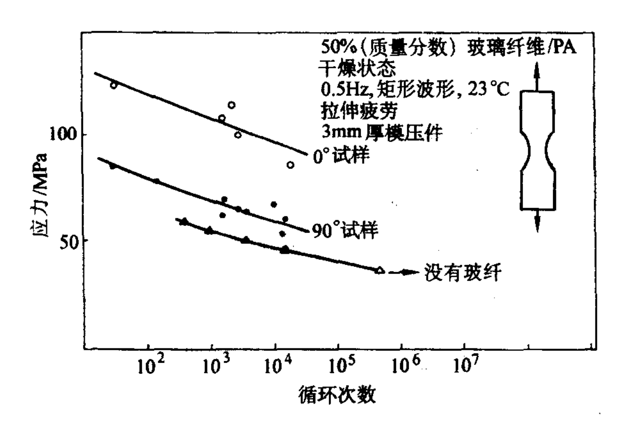


图 8.5-15　尼龙 66 及短玻纤增强复合材料的疲劳应力 - lg（n）曲线

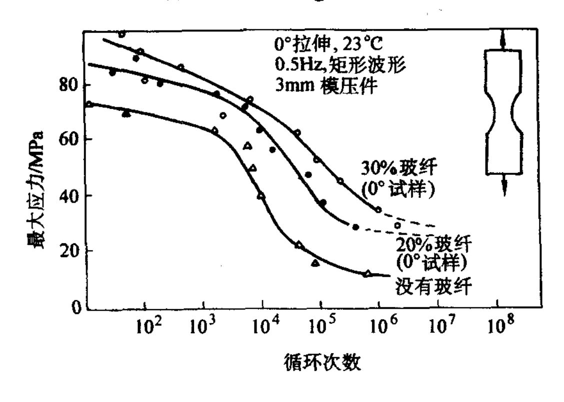


图 8.5-16　聚醚砜和短玻纤增强复合材料 0°试样的疲劳性能

图 8.5-16 介绍的是短纤维（几百微米长度）增强热塑性树脂基复合材料的疲劳性能，下面介绍非连续长纤维（近毫米级或更长）复合材料的疲劳性能。长玻纤增强聚丙烯复合材料在 0°方向上的疲劳性能如图 8.5-17 所示，纤维长度为 0.8～1.2 mm。聚丙烯（半结晶聚合物）的疲劳行为表现为韧性，这个基体韧性强烈影响了复合材料的疲劳行为，因而复合材料也表现为韧性。

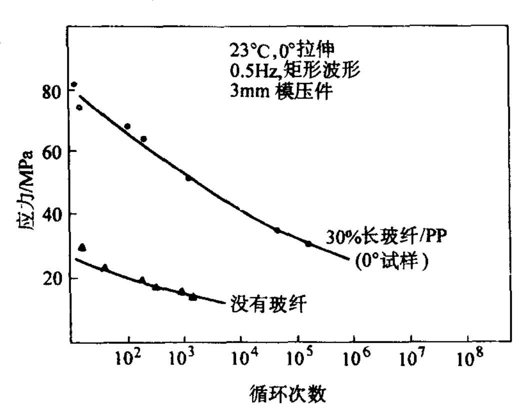


图 8.5-17　聚丙烯和长玻纤增强注射成形复合材料试样的疲劳性能

7　连续纤维增强复合材料的疲劳性能

就连续纤维增强热塑性复合材料的疲劳性能而言，关于碳纤维增强 PEEK 复合材料的研究最多。这一类复合材料具有优异的疲劳性能。碳纤维增强热塑 PEEK 复合材料的疲劳性能如图 8.5-18 所示，并与碳纤维增强热固环氧基复合材料的疲劳性能进行了比较。显然，图 8.5-18 表明热塑性聚合物基复合材料的疲劳性能较热固性复合材料的疲劳性能更加优异。

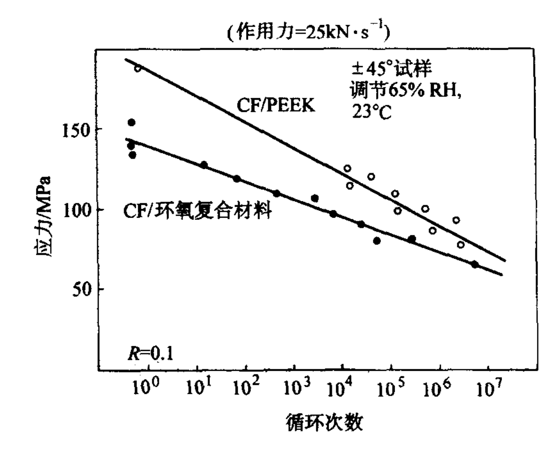


图 8.5-18　碳纤维增强 PEEK 与增强环氧复合材料 ±45°试样疲劳性能对比

聚合物基复合材料疲劳裂纹扩展速率与应变能释放率变化（ΔG）的关系可由下式表示：

$$\frac{da}{dN} = A\ (\Delta G)^n \tag{8.5-23}$$

式中，A 和 n 为常数。

三个不同碳纤维增强环氧、双马来酰亚胺（BMI）和 PEEK 复合材料的裂纹扩展速率的结果如图 8.5-19 所示。T300/976 表示 T300 碳纤维/环氧 976，而 IM6/3100 表示 IM6 碳纤维/BMI（适用于高温应用）。通过比较热塑性复合材料 CF/PEEK 与两个热固性复合材料的模式Ⅱ裂纹扩展速率，可以看出在给定的 ΔG 下，CF/PEEK 的裂纹扩展速率小于两个热固性树脂基复合材料的裂纹扩展速率。因而，CF/PEEK 的疲劳性能相对热固性复合材料更加优异。

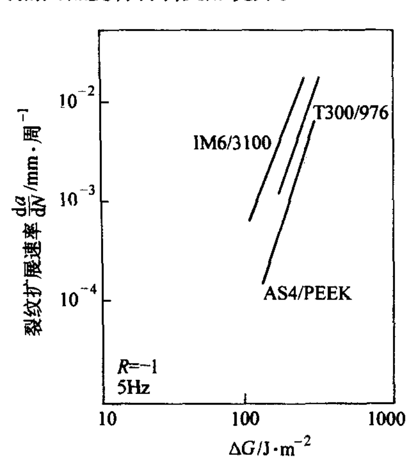


图 8.5-19　碳纤维增强复合材料的模式Ⅱ裂纹扩展速率

石墨 AS1 纤维/3501 - 6 环氧，石墨 AS4/2220 - 3 环氧和石墨 AS4/PEEK 三个复合材料的模式Ⅱ疲劳裂纹扩展速率如图 8.5-20 所示。可以看出，在给定的 ΔG 下，热塑性 PEEK 复合材料对应最小的疲劳裂纹扩展速率，因而 PEEK 复合材料表现出更优异的疲劳行为。

从以上的结果可以总结得知，连续纤维增强热塑性复合材料较热固性复合材料具有更加优异的疲劳性能。

前面讨论的是关于热塑性复合材料常温下的疲劳性能。下面我们将给出一个低温的例子。由于纤维增强复合材料在低温下具有较高的强度、一定的断裂韧性和疲劳强度，在低

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

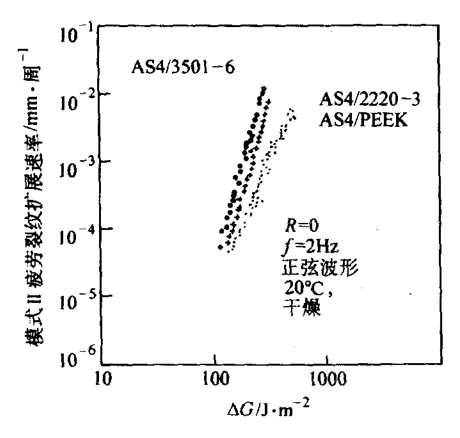


图 8.5-20 三个 CF 增强复合材料的模式Ⅱ疲劳裂纹扩展速率

温领域获得了一定的应用。碳纤维由于具有非常高的刚度、优异的耐疲劳性能和极低的线胀系数，碳纤维增强复合材料非常适合在极低温度下应用。表 8.5-2 中为单向连续纤维增强复合材料的 10^7 循环周次下的低温疲劳强度。使用的纤维为高强碳纤维，主要性能在表 8.5-2 中已给出，纤维含量（质量分数）为 60 %，PC，PEEK 和 PAEK（PEEK 的改进型树脂）做基体，并与热固性环氧复合材料作比较。表 8.5-2 表明复合材料低温疲劳强度与界面粘接的强弱无关，AS4/PAEK 组合的界面粘接最强，但疲劳极限强度最差。热固性树脂环氧与 G30－500 组合对应的疲劳极限强度（σ_D/σ_{ut}）最高。这个观察与室温疲劳强度不同。

表 8.5-2 连续纤维增强复合材料低温（77K）疲劳性能

基体	纤维	纤维性能			粘接①	σ_{ut} /MPa	σ_D /MPa	(σ_D/σ_{ut}) /%
		强度 /GPa	模量 /GPa	应变 /%				
PC	HTA7	3.9	236	1.6	－	1 980	851	43
PEEK	AS4	3.8	210	1.6	+	2 270	1 000	44
PAEK	AS4				+	2 304	876	38
PAEK@	AS4				+	2 304	970	42
EP	G30－500	3.9	228	1.7	－	2 349	1 386	59

注：σ_{ut}为复合材料强度，σ_D为疲劳强度。①“+”表示强界面粘接，“－”表示弱界面粘接。

编写：傅绍云（中国科学院理化技术研究所）

第6章 热塑性聚合物基复合材料的新进展与发展方向

最初发展纤维增强复合材料技术的主要目标是获得充分浸渍和精确的纤维线型排列形式，这就要求必须选择低黏度树脂和非弯曲连续纤维增强材料，从而要用到单向预浸渍和层状排列的热固性技术。20世纪80年代时期，人们看准了热塑性复合材料的性能可同热固性复合材料相媲美。同时，热塑性基体的良好韧性是其重要的技术优势，更主要的吸引人之处是其具有降低制造成本的潜能。在这方面，聚合物材料的生产者受到了以前有关注射成形的经验指导，热塑性复合材料在注射成形方面最具竞争优势，以热塑性为基体的复合材料体系的介入似乎打开了后成形半成品复合材料的大门。

但是实际上，仍有许多重要问题要解决。由于热塑性基体的高黏度给浸渍带来了新的难题。现有的热固性排列技术不适用于新型的热塑性材料预浸渍，特别是连续纤维层合板的可成形性受到了限制，阻碍了半成品热塑性复合材料的有效成形。尽管在解决这些问题方面已经取得了一些进展，但主要的技术目标仍集中在提高基体的性能上，而不是在努力发展生产制造技术方面。此外，市场增长的不足阻碍了这些材料的发展。

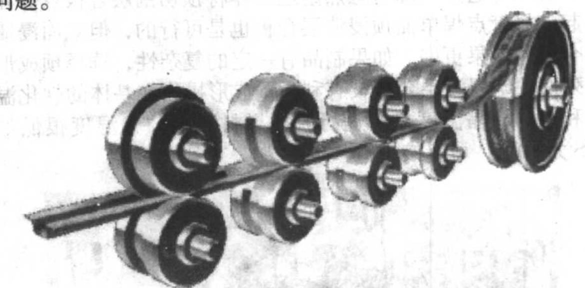
直到现在，因为加工工艺和成本方面的问题，这些材料仍旧没能在主流工程中大量应用。因此，一方面，开发新的制备工艺并降低制造成本，从而可促进热塑性树脂基复合材料的发展；另一方面，增加需求量，只有需求量增加才能促使热塑性树脂基复合材料的发展增长，从而可以促进热塑性树脂基复合材料的大量应用。本章将简单介绍几个新发展的热塑性树脂基复合材料的制备工艺以及热塑性树脂基复合材料在汽车工业应用的新发展。此外，热塑性树脂基纳米复合材料近些年获得了巨大的进展，在这一章里将给予一些简单介绍。

1 滚压成形技术

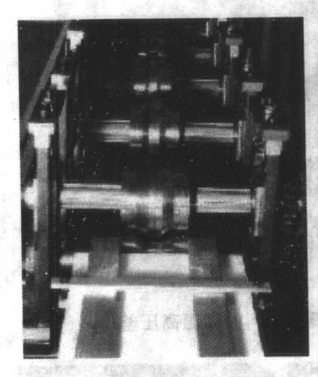
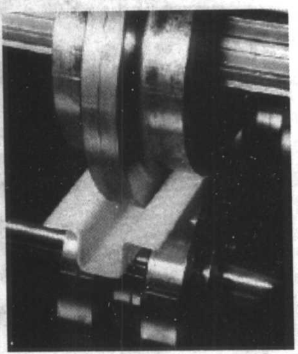
连续纤维增强热塑性树脂基复合材料板材在热和较低外力作用下容易加工成形的特性使得人们对寻求更经济、更有效和更可靠的热成形方法方面产生了浓厚兴趣。近些年来，热塑性树脂基复合材料板材的成形技术取得了很大的进展。其中之一就是滚压成形技术，也就是双层皮带连续压制成形工艺制备技术。这项工艺技术来源于复杂精细工业即金属薄板成形技术。

在金属滚压成形工艺中，除了使用带型材料外，还经常使用板型材料。在滚压成形过程中，板材在整个变形过程中需要缓慢变形到复杂的三维形状，直至得到最终的形状。在滚压成形过程中，不仅在横向上会发生弯曲，在纵向上也会发生变形，所以最终制品外形需要通过几个阶段缓慢地变形得到。滚压成形工艺示意图如图8.6-1a所示。滚压成形技术最明显的优点在于连续操作流程和高的成形速度带来的高产率以及可生产多样化的外形，从而在金属薄板成形中得到了广泛应用。成形速度主要决定于需要得到的外形的复杂程度。滚压成形技术可以实现从开口断面到封口断面的形貌，而这些早超出了挤压成形所能实现的形貌范围。许多"二级"操作如切割、冲压、甚至联接都可以一体化在线进行。然而这种工艺要求样品在整个长度上的横截面是恒定的，并且原材料也必须具有统一的厚度。就金属薄板的成形而言，滚压成形是最具实用性的生产工艺之一，所以这种成形工艺在很多行业中有着广泛的应用。由于它的多功能性和高的成形速度，以及较低的制造经济成本，滚压成形技术已被人们用于生产热塑性树脂基复合材料及其制品。

经改造并应用于制备连续纤维增强热塑性树脂基复合材料的滚压成形机如图8.6-1b所示。这台机器具有八对成形用的轧辊。轧辊通过链条和链轮来实现传动，然而角速度可以无限地变化。与金属薄板相比，熔融热塑性薄板有较低的硬度，所以不可避免地会出现薄板侧面印纹的倾斜，可以通过改变轧辊之间的间距和薄板内部的温度来克服这个问题。



(a) 传统金属滚压成型工艺

(b) 用于热塑性复合材料的滚压成型工艺

图8.6-1

金属薄板在室温下可以直接冷却成形，而纤维增强热塑性树脂基复合材料在成形过程中必须有必要的滑动和剪切运动，而且必须加热到基体的熔点以上从而达到成形的目的。所以，对于用于纤维增强热塑性树脂基复合材料的滚压成形技术的流程工艺必须增加物料供给和加热系统。可以使用中等波长（1.5 m）的红外发射场对复合材料薄板进行快速和无接触加热，并通过不锈钢栅对薄板的双面进行加热。

2 高压釜成形技术

由于热塑性先进复合材料符合航空工业的需求，所以引起人们极大的兴趣。目前一些空中巴士也使用了热塑性复合材料，如A380和A400M这样的新工程项目可望成为这些材料的一个重要市场。制备热塑性先进复合材料有多种方法，高压釜成形工艺是近些年发展起来的其中的一种。高压釜成形工艺非常适合用来制造大型而且复杂的物件。下面对热塑性树脂基复合材料高压釜成形技术做一个简单描述。

热塑性复合材料和热固性复合材料的加工过程本质上基本不同。后者包含化学反应，而前者一般在基体内发生物理变化。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

热塑性复合材料的高压釜成形需要较高的工艺温度，通常在300℃以上，所以要用到高温高压釜，如图 8.6-2 所示。

以西班牙 INTA 复合材料部的相关研究工作为例，应用于此作业中的热塑性复合材料以聚苯硫醚（PPS）为基体。由于 PPS 具有半结晶结构使其可耐大多数有机溶剂，所以人们热衷于以 PPS 为基体。两种不同的 CETEX® T300 碳纤维和 CETEX® 玻纤用作增强纤维，其中碳纤维/PPS 复合材料命名为 CD0286/8538，玻纤/PPS 复合材料命名为 SS0303/8538。工艺中应用了两种类型的半浸渍预制件，分别为单面和双面半浸渍。半浸渍层合板通过手工切割或自动切割得到，依赖于设计的复杂性和需要切割的板层的数量。在两种情况下，应用直犁刀所得结果较好。切割机（见图 8.6-3）可直接利用通常的设计程序文件如 CATIA 或 AUTOCAD 文件进行控制操作，切割后将半浸渍层合板排列好。因为热塑性材料无黏性，所以可通过局部熔融热塑性基体将预切割层合板点焊在一起。尽管点焊单面预浸渍层合板也是可行的，但双面浸渍层合板的效果更好。如果制品有一定的复杂性，选择预成形排列好的半浸渍层合板较有利。预成形操作在基体的软化温度和初始结晶温度之间进行。如果材料的软化温度很低如 PPS 为90℃，可直接进行预成形。

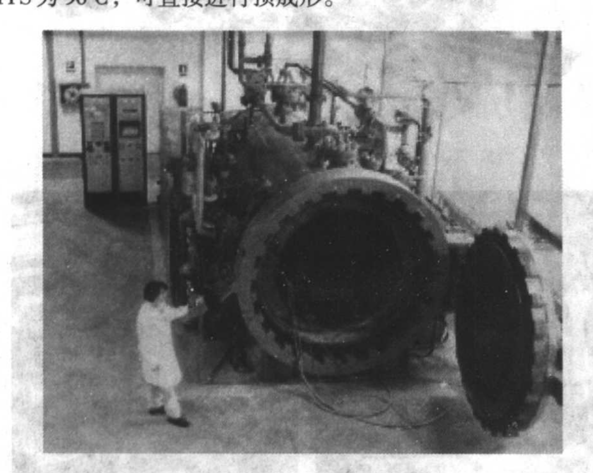


图 8.6-2 制备热塑性复合材料的高温高压釜

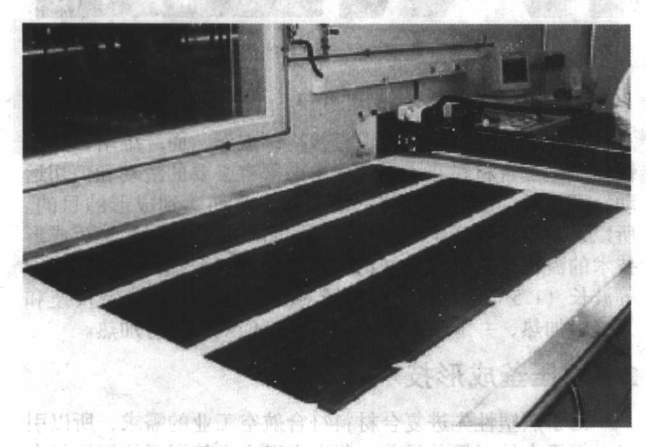


图 8.6-3 双面浸渍层板的自动切割

3 水辅助注射成形技术

由于水辅助注塑成形技术得到的产品质量轻、每个部件需要的树脂成本相对较低、循环时间短、树脂部件的设计和生产有更大的灵活性，所以近年来它得到了广泛关注和迅速发展。在这种成形工艺中，模腔可以让熔融聚合物部分充满（欠注成形）或者全部充满（全注成形），随后把水注射到熔融聚合物的核心。在水辅助欠注成形过程中，聚合物部分充满模腔，随后把水注射到熔融聚合物的核心。水辅助欠注成形的流程图如图 8.6-4a 所示。在欠注成形的半模中可以看到两个明显的孔隙尺寸（一大一小）。其中大的孔隙是由于水辅助注射过程中开始时水的穿透形成的。在后来的填入过程中，聚合物的固化将产生体积收缩。出于补偿，将导致水进一步的渗透到半模中。所以小的孔隙是由收缩导致的水的渗透或者水的第二次渗透形成的。水辅助欠注成形的一个缺点是成形产品的表面会有一个切换的标志。水辅助全注成形则可以克服这个缺点。在全注成形过程中，一开始熔融聚合物全部充满模腔，随后高压水注射到熔融聚合物的核心导致聚合物的收缩。水辅助全注成形的流程图如图 8.6-4b 所示。

与气体辅助注射成形相似，水辅助注塑成形可以生产一些厚薄不一却仅有较小的收缩以及较好的表面形貌的物件，但是它需要的工艺循环时间较短。此外，与传统的注塑成形相比，水辅助注塑成形工艺所需要的夹持力更小。水辅助注塑成形可以使设计具有更大的自由度、节省物料、产品质量轻和工具成本低等。尽管水辅助注塑成形有这么多的优点，但因为涉及到附加的成形参数，所以成形窗口和成形工艺的控制变得更加重要和困难。其中与水相关的新参数是熔融聚合物注入量（欠注尺寸）、水压、水温和水的注射延迟时间。水辅助注塑成形工艺涉及到两个完全不同的物质（熔融聚合物和加入的水）之间的动力学关联，所以产品、工具和注塑工艺设计是相当困难的。关于传统注塑成形工艺的经验对这种新的成形工艺是远远不够的。

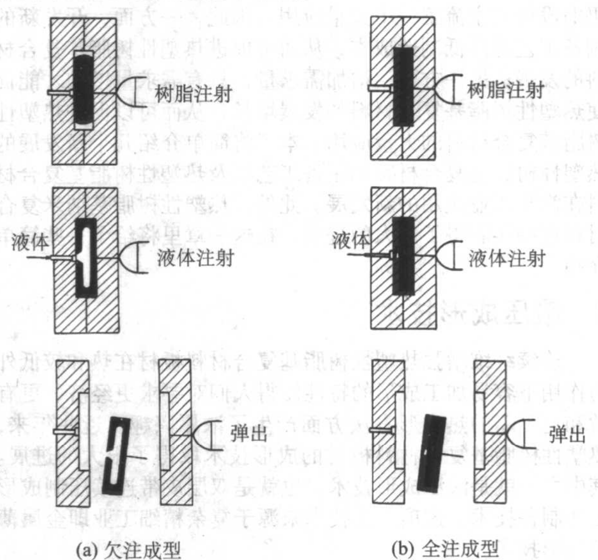


图 8.6-4 水辅助注塑成形工艺示意图

目前，非连续玻纤增强复合材料的发展迅速，已经占据了复合材料市场的 30%。玻璃纤维增强的复合材料的水辅助注塑成形可生产厚薄不一却有良好结构刚度的产品。到目前为止，对水辅助注塑成形工艺的研究还非常有限。据报道可以用水辅助注塑成形工艺成功地制备纤维增强的汽车排气管。还有人研究了聚丙烯和玻璃纤维增强聚丙烯复合管材的水辅助注塑成形技术，发现水辅助注塑成形聚丙烯复合材料的冷却时间要比气体辅助注塑成形工艺所用的冷却时间短。图 8.6-5 为水辅助注塑成形机装置示意图。

4 长纤维增强热塑性复合材料在汽车工业应用的新发展

近些年非连续长纤维增强热塑性树脂基复合材料的产量逐年增长，显示出这类材料的广泛应用前景。自长纤维增强

热塑性树脂基复合材料成功地在欧洲的汽车工业界获得应用后，引起了北美汽车元配件制造商的极大兴趣。长纤维增强热塑性树脂基复合材料在欧洲汽车行业已经替代了原有的金属和玻璃毡增强热塑性树脂基复合材料。在北美和欧洲，它是塑料市场中增长最快的一部分，在过去的10年中它保持了几乎30%的年增长率。图8.6-6为长纤维增强热塑性树脂基复合材料在汽车上的应用举例。

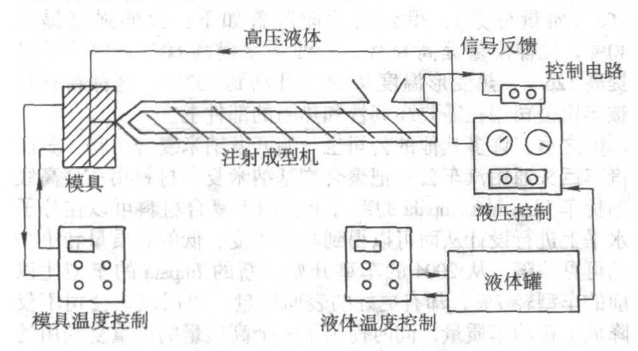
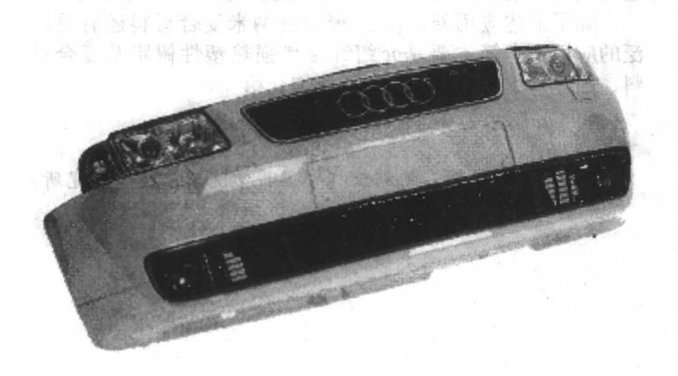
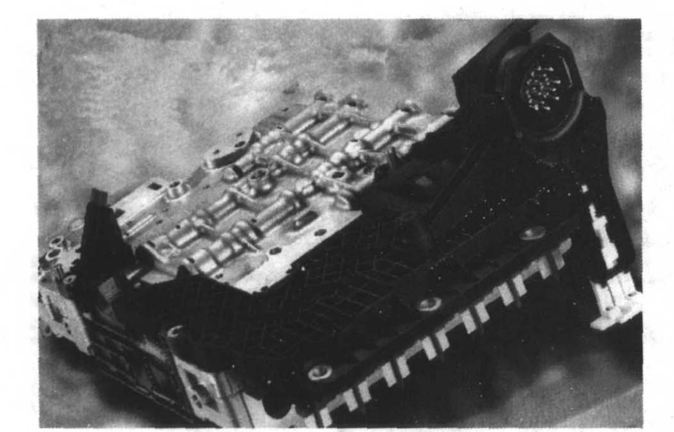


图8.6-5 水辅助注塑成型机装置示意图



(a)



(b)

图8.6-6 长纤维增强热塑性树脂基复合材料在汽车上的应用举例

佛吉亚（Faurecia）公司是欧洲生产汽车前端模块的领头羊，利用在线混合直接使用长纤维注射成形技术生产顶棚行李架、驾驶员座舱和其他部位。在成形过程中，把玻璃纤维放进双螺杆挤出机中，从而纤维被剪短并与熔融的聚丙烯混合制备含60%聚丙烯（质量分数）和40%（质量分数）玻璃纤维的混合物。在注射前，熔融物储存在蓄料池中。据Faurecia公司报导，在2002年的头九个月前端模块产品的销售额达到了约4.41亿欧元，比2001年同期相比增加了2.2%，其中大部分销售是对奥迪（Audi）集团和PSA标致雪铁龙（Peugeot Citroen）集团。伏特嘉年华（Ford Fiesta）的门板是由Faurecia公司注塑成形的非连续长纤维复合材料模块。其中使用了StaMax P30M240材料，它是由StaMax公司提供的一种30%（质量分数）长玻纤增强的聚丙烯复合材料。StaMax公司是Owens Corning（OC，欧康公司）和DSM Automotive Polymers（DSM汽车塑料公司）联合经营的一家公司。这种材料也应用在由StaMax公司注塑成形的2003 Mini Cooper前端模板中。据欧康公司报导，与不锈钢前端模板相比，长纤维增强复合材料前端模板需要组装的部位减少了大约40个。StaMax混合物为基于一个专利生产工艺用低相对分子质量的聚丙烯涂敷在长玻璃纤维上，从而确保了玻璃纤维的完全浸渍和良好分散。

据马自达（Mazda）汽车公司透露，马自达6的前端模板和门板都是利用长玻纤增强Verton MFX聚丙烯注塑成形的。材料供应商，LNP工程塑料公司宣称，与以前的不锈钢冲压或者玻璃毡增强热塑性材料制得的模板不同，马自达的复合材料模板更坚固、更轻并具有多种功能，从而降低生产成本。

Ticona公司是Celanese AG公司专门的聚合物贸易公司，近期推出商标为Celestran® 的长玻纤含量（质量分数）分别为30%、40%和50%的增强聚丁烯对苯二酸盐（PBT）产品。这种Ticona PBT聚合物是专门设计用来提高长纤维复合材料的力学性能。它们的很多性能跟聚丙烯复合材料相似，但显示出更大的抗张力、弯曲强度和更高的冲压强度。据Ticona公司称，它们更容易上色，为喷涂和粘接提供更好的基面。

Bayer汽车塑料公司已经开发出应用在前端模板的超混杂塑料-金属混合技术。这种技术采用Durethan® 玻璃纤维增强聚酰胺。Bayer公司报道它们将更多关注超混杂模板及其在汽车内部的应用如仪器盘、汽车交叉梁和方向盘杆的支撑。Bayer和Owens Coring还形成了联盟，联合开发长纤维增强聚氨酯系列。

Dow汽车公司已经开发出一种可把长纤维增强塑料与金属链粘接起来并可连续机械化操作的黏合技术。长纤维增强热塑性聚丙烯复合材料已经成功地用来制备前端模板，这种工艺可以提高产品的硬度和结构性能。Dow公司与Cyclics Corp联合开发了用在汽车上的环丁烯对苯二酸盐（CBT™）树脂。他们的研究主要集中在可再生利用的结构复合材料上，包括水平和垂直的底板和载重车厢。

5 热塑性纳米复合材料的发展

根据作为分散相的纳米颗粒的维度，聚合物基纳米复合材料可以分为三类。第一类：纳米复合材料中的纳米填充剂在一维尺度上为纳米级。这些复合材料都可以归类为聚合物基层状纳米复合材料，如聚合物层状硅酸盐纳米复合材料（PLC）等。第二类：纳米复合材料中的纳米填充剂在二维尺寸上为纳米级，而在第三个维度上尺寸很大形成一种延伸结构。这些纳米尺寸的填充剂包括纳米纤维或纳米管等，比如碳纳米管或纳米纤维。第三类：纳米复合材料中的纳米尺寸填充剂的三维尺度都在纳米范围内，这些纳米尺度的填充剂是相同维度的球形或近似形状的纳米颗粒。

人们开发了许多制备聚合物基纳米复合材料的成形工艺。其中包括熔融混合、溶液混合、原位聚合、原位纳米颗粒形成或其他方法。聚合物基纳米复合材料的结构可以通过广角X射线衍射分析（WAXD）、小角X射线散射（SAXS）、电子扫描电镜（SEM）、电子透射电镜（TEM）、热重分析（TGA）、原子力显微镜（AFM）及核磁共振技术（NMR）等

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

手段来进行表征。研究表明，仅仅加入很少含量的纳米尺寸的填充剂，聚合物的性能就可以得到很大的提高。这些性能包括力学性能、热变形温度、热稳定性、耐火性、气密性、导电性和磁性能等。表 8.6-1 列出了在热塑性聚合物中加入纳米粘土后可以改善的其中一些性能。

表 8.6-1 在热塑性聚合物中加入纳米粘土可以改善的性能①

性　能	提高或降低
拉伸和弯曲强度	+
拉伸和弯曲模量	+
线胀系数	-
应力发白	-
化学稳定性	+
热变形温度	+
气体渗透性（O_2，和 CO_2 等）	-
水的渗透性	-

①“+”表示提高；“-”表示降低。

力学性能的提高使纳米复合材料在汽车业和其他工业中有着广泛的应用。在汽车业的应用包括机动车的反射镜外罩、门把手、引擎盖等。更多的应用包括真空除尘器的叶轮和叶片、动力工具外壳、割草机护罩和便携式电子设备的外壳如手机和寻呼机的外壳等。第一个把黏土/聚合物纳米复合材料实现商业化应用的企业是丰田公司，在它们其中的一款很普及的车型上使用了纳米复合材料制备的部件。丰田公司的研发者们发现黏土－尼龙 6 纳米复合材料的许多性能相对尼龙 6 基体材料都有了很大的提高。当黏土的加入量仅仅是 5%（质量分数），得到的性能改善如下：拉伸强度提高 40%，拉伸模量提高 68%，弯曲强度提高 60%，弯曲模量提高 126%，热变形温度从 65℃升高到 152℃。这种新材料被丰田公司用在需要高韧性和热阻的部件上。

之后，许多其他的公司也开始开发纳米复合材料。美国汽车巨头通用汽车公司把聚合物基纳米复合材料用在最高级的货车 Chevrolet Impala 的部件上。纳米复合材料可以在分子水平上进行设计从而可以得到高的强度、低的总质量和更少的可见缺陷。从 2004 的车型开始，新的 Impala 的车型比以前的车型轻 7%，却有更好的表面质量。通用汽车公司不仅降低了机动车质量，同时提供了一个高质量的可重复利用的廉价产品。通用汽车公司将先进纳米材料在最先进的机动车上的应用对纳米复合材料和汽车工业产生了巨大的影响。

除了上述应用外，黏土/聚合物纳米复合材料还有更广泛的应用。本篇主要是介绍纤维增强热塑性树脂基复合材料，因此这里就不做进一步的详细介绍。

编写：傅绍云（中国科学院理化技术研究所）

参考文献

1 Henninger F and Friedrich K. Production of textile reinforced thermoplastic profiles by roll forming. Composites Part A, 2004, 35 (5): 573~583

2 Stewart R. Building west mill bridge in reinforced plastics. Reinforced Plastics, 2003, 47 (1): 27~31

3 Liu S J and Chen Y S. The manufacturing of thermoplastic composite parts by water ~ assisted injection ~ molding technology. Composites Part A, 2004, 35 (2): 171~180

4 Mallick P K. Introduction: Definitions, Classifications, and Applications, in Composites Engineering Handbook, Edited by P. K. Mallick, New York: Marcel Dekker, Inc., 1997

5 沃丁柱．复合材料大全．北京：化学工业出版社，2000

6 张玉龙．高技术复合材料制备手册．北京：国防工业出版社，2003

7 赵渠森．先进复合材料手册．北京：机械工业出版社，2003

8 Carlsson L A. Thermoplastic Composite Materials. New York: Elsevier Sci. Publish. Co. Inc., 1990

9 Potsch G and Michaeli W. Injection molding: an introduction. Munich: Carl Hanser Verlag, 1995. 16~56

10 Jones F R. Guide to short fiber reinforced plastics. Munich: Carl Hanser Verlag, 1998。15~32

11 Schultz J M. Semicrystalline polymer matrix materials In Thermoplastic composite materials. Ed. By L. A. Carlsson. New York: Elsevier Science Publishers, 1990。73~102

12 Barnes J A, Sims I J and Farrow G. Thermal Expansion Behaviour of Thermoplastic Pultrusion Process. J. Thermoplastic Composites 1990, 3: 66~80

13 Berglund L A, Varna J and Yuan J. Effect of Intralaminar Toughness on Transverse Cracking Strain in Cross – Ply Laminates. Adv. Comp – Mater. 1991, 1: 225~34

14 Cantwell W J and Davies P. Short – Term Properties of Carbon Fibgre PEEK Composites. In Advanced Thermoplastic composites, ed. Kausch, H – H. Munich: Hanser, 1993. 173~191

15 Crevecoeur G and Groeninckx G. Melt – Spinning of in situ Composites of a Thermotropic Liquid Crystalline Polyester (TLCP) in a Miscible Matrix of Polyether ether ketone (PEEK) and Polyether imide (PEI). Polymer Composites, 1992, 13 (3): 244~250

16 Davies P and Cantwell W J. Bonding and Repair of Thermoplastic Composites. In Advanced Thermoplastic Composite. ed. Kausch, H – H. Munich: Hanser, 1993. 337~366

17 Johnston N J, Towell T W and Hergenrother P M. Physical and Mechanical Properties of High – Performance Thermoplastic Polymers and their Composites. In Thermoplastic Composite Materials. ed. L. A. Carlsson, Composite Materials Swries, New York: Elsevier, 1991, Vol &: 27~71

18 Manson J – A E and Seferis Process Simulated Laminate (PSL): A Methodology for Internal Stress Characterization in Advanced Composite Materials. J. Comp. Mater, 1992, 26: 405~31.

19 Moore D R. In Thermoplastic Composite Materials. Ed. L. A. Carlsson, Composite Materials Series, New York: Elsevier, 1991, 7: 331~69

20 Fu S Y and Lauke B. The elastic modulus of misaligned short fibre reinforced polymers. Compos. Sci. & Technol, 1998, 58: 389~400

21 Fu S Y and Lauke B. The fibre pull – out energy of misaligned short fibre reinforced polymers. J. Mater. Sci., 1997, 32: 1985~1993

22 Fu S Y and Lauke B. Effects of fibre length and orientation distributions on the tensile strength of short fibre reinforced polymers. Compos. Sci. & Technol, 1996, 56: 1179~1190

23 Fu S Y and Lauke B. An analytical characterization of the anisotropy of the elastic modulus of misaligned short – fiber – reinforced polymers. Compos. Sci. & Technol, 1998, 58: 1961~1972

24 Farshad M. Two new criteria for the service life prediction of plastics pipes. Polymer Testing, 2004, 23: 967~972

25 Lyons J S. Time and temperature effects on the mechanical properties of glass – filled amide ~ based thermoplastics. Polymer Testing, 1998, 17: 237~245

26 Nicholson L M, Whitley K S and Gates T S. The role of molecular weight and temperature on the elastic and viscoelastic properties of a glassy thermoplastic polyimide. Intern. J. Fatigue, 2002, 24: 185~195

27 Bradshaw R D and Brinson L C. Physical aging in polymers and polymer composites: an analysis and method for time – aging time superposition. Polym. Eng. Sci., 1997, 37 (1): 31~44

28 Nicholson L M, Whitley K S, Gates T S and Hinkley J A. Influence of molecular weight on the mechanical performance of a thermoplastic glassy polyimide. J. Mater. Sci., 2000, 35: 6111~6121

29 Eriksen E. The influence of surface roughness on the mechanical strength properties of machined short – fibre – reinforced thermoplastics. Compos. Sci. & Technol. 2000, 60: 107~113

30 Suvorova J V, Ohlson N G and Alexeeva S I. Temperature influence in the description of time – dependent materials. Materials and Design, 2003, 24: 299~304

31 Ferreira J A M, Costa J D M and Reis P N B. Static and fatigue behaviour of glass – fibre – reinforced polypropylene composites. Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 1999, 31: 67~74

32 Ferreira J A M, Costa J D M and Richardson M O W. Effect of notch and test conditions on the fatigue of a glass – fibre – reinforced polypropylene composite. Comp. Sci. & Technol., 1997, 57: 1243~1248

33 Amore A D, Caprino G, Nicolais L and Marino G. Long – term behaviour of PEI and PEI – based composites subjected to physical aging. Comp. Sci. & Technol., 1999, 59: 1993~2003

34 Lyons J S. Linear viscoelastic analysis of the room – temperature creep behavior of glass – reinforced aromatic and aliphatic thermoplastics. Polymer Testing, 2003, 22: 545~551

35 Kawaguchi T, Nishimura, Ito K, Sorimachi H, Kuriyama T and Narisawa I. Impact fatigue properties of glass fiber - reinforced thermoplastics. Comp. Sci. & Technol., 2004, 64: 1057 ~ 1067

36 Hartwig G, Hubner R, Knaak S and Pannkoke C. Fatigue behavior of composites. Cryogenics., 1998, 38: 75 ~ 78

37 Pegoretti A and Ricco T. Crack growth in discontinuous glass fibre reinforced polypropylene under dynamic and static loading conditions. Composites Part A. 2002, 33: 1539 ~ 1547

38 Hempy B E and Lyons J S. Comparison of measured and empirically predicted creep of reinforced polyphthalamide. Polymer Testing. 1999, 18: 439 ~ 447

39 Pannkoke K and Wagner H J. Fatigue properties of unidirectional carbon fibre composites at cryogenic temperatures, Cryogenics. 1991, 31 (4): 248 ~ 251

40 Wang Y A, Nishijima S, Okada T and Koudoh K. Cryogenic properties of composites with thermo - plastic matrix, Advances in Cryogenic Engineering Materials. 1990, 36 (B): 957 ~ 964

41 Lauke B, Schultrich B and Pompe W. Theoretical considerations of toughness of short ~ fiber ~ reinforced thermoplastics, Polym. ~ Plast. Technol. Engin., 1990, 29 (7 ~ 8): 607 ~ 832

42 Fu S Y and Lauke B. Characterization of tensile behaviour of hybrid short glass fibre/calcite particle/ABS composites, Composites Part A, 1998, 29 (5 ~ 6): 575 ~ 583

43 Fu S Y and Lauke B. Fracture resistance of unfilled and calcite ~ particle ~ filled ABS composites reinforced by short glass fibers (SGF) under impact load. Composites Part A, 1998, 29 (5 ~ 6): 631 ~ 642

44 Fu S Y and Lauke B. Analysis of mechanical properties of injection molded short glass fibre (SGF) /calcite/ABS composites. J Mater Sci Technol., 1997, 13 (5): 389 ~ 396

45 Lauke B and Fu S Y. The strength anisotropy of misaligned short - fiber - reinforced polymers. Compos. Sci. & Technol., 1999, 59: 699 ~ 708

46 Cattanach J B and Cogswell F N. Processing with aromatic polymer composites. In: Pritchard G, editor. Developments in reinforced plastics, vol. 5. London: Elsevier, 1986. 1 ~ 38

47 Mander S J, Bhattacharyya D and Collins I F. Roll forming of fibre reinforced thermoplastic composite sheets. In: Proceedings of ICCM - 10 Conference, Whistler, B.C., Canada, 1995, (3): 413 ~ 420

48 Mander S J, Panton S M, Dykes R J and Battacharyya D. Roll forming of sheet materials. In: Battacharyya D, editor. Composite sheet forming, vol. 11. Amsterdam: Elsevier, 1997. 473 ~ 515

49 Dykes RJ, Mander SJ and Battacharyya D. Roll forming continuous fibrereinforced thermoplastic sheets: experimental analysis. Comp Part A, 2000, 31: 1395 ~ 1407

50 Hou M, Ye L and Mai Y - W. Advances in processing of continuous fibre reinforced composites with thermoplastic matrix. Plastics Rubber Comp - Process Appl, 1995, 23: 279 ~ 293

51 Sweeney G J, Monaghan P F, Brogan M T and Cassidy S F. - Reduction of infra - red heating cycle time in processing of thermoplastic composites using computer modelling. Comp Manuf, 1995, 6 (3 ~ 4): 255 ~ 262

52 Cunningham J E, Monaghan P F and Brogan M T. Predictions of the temperature profile within composite sheets during pre - heating. Compos Part A, 1998, 29A: 51 ~ 61

53 Fernández I, Blas F and Frövel M. Autoclave forming of thermoplastic composite parts. J. Mater. Process. Technol. 2003, 143 ~ 144: 266 ~ 269

54 Stewart R. New developments help composites compete. Reinforced Plastics, 2003, 47: 27 ~ 31

55 Mark J E. Ceramic reinforced polymers and polymer - modified ceramics. Polym. Eng. Sci. 1996, 36: 2905 ~ 2920

56 Werne T and Patten T. Preparation of structurally well - defined polymer - nanoparticle hybrids with controlled/living radical polymerizations. J. Am. Chem. Sci., 1999, 121 (32): 7409

57 Herron N and Thorn D L. Nanoparticles, uses and relationships to molecular clusters. Adv. Mater., 1998, 10: 1173 ~ 1184

58 Giannelis E P. Polymer layered silicate nanocomposites. Adv. Mater. 1996, 8: 29 ~ 35

59 Giannelis E P, Krishnamoorti R and Manias E. Polymer - silicate nanocomposites: model systems for confined polymers and polymer brushes. Adv. Polym. Sci., 1999, 138: 107 ~ 147

60 LeBaron P C, Wang Z and Pinnavaia T J. Polymer - layered silicate nanocomposites: an overview. Appl. Clay Sci., 1999, 15: 11 ~ 29

61 Vaia R A, Price G, Ruth P N, Nguyen H T and Lichtenhan J. Polymer/layered silicate nanocomposites as high performance ablative materials, Appl. Clay Sci., 1999, 15: 67 ~ 92

62 Biswas M. and Sinha R S. Recent progress in synthesis and evaluation of polymer - montmorillonite nanocomposites. Adv. Polym. Sci., 2001, 155: 167 ~ 221

63 Cho J W and Paul D R. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding, Polymer, 2001, 42: 1083 ~ 1094

64 Wang Z and Pinnavaia T. J. Hybrid Organic - Inorganic Nanocomposites: Exfoliation of Magadiite Nanolayers in an Elastomeric Epoxy Polymer, Chem. Mater., 1998, 10: 1820 ~ 1826

65 Wang Z and Pinnavaia T J. Nanolayer Reinforcement of Elastomeric Polyurethane. Chem. Mater., 1998, 10: 3769 ~ 3771

66 Ogata N, Jimenez G, Kawai H and Ogihara T. Structure and thermal/mechanical properties of poly (L - lactide) - clay blend. J. Polym. Sci. Polym. Phys., 1997, 35: 389 ~ 396

67 Kawasumi M, Hasegawa N, Usuki A and Okada A. Liquid crystal/clay mineral composites. Appl. Clay Sci., 1999, 15: 93 ~ 108

68 Usuki A, Kawasumi M, Kojima Y, Okada A, Kurauchi T and Kamigaito O. Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for v - amine acid by 1 - caprolactam. J. Mater. Res., 1993, 8: 1174 ~ 1178

69 Usuki A, Kojima Y, Okada A, Fukushima Y, Kurauchi T and Kamigiato O. Synthesis of nylon 6 - clay hybrid, J. Mater. Res., 1993, 8: 1179 ~ 1184

70 Halpin J C and Kardos J L. Strength of discontinuous reinforced composites 1. Fibet reinforced composites. Polym. Eng. Sci., 1978, 18 (6): 496 ~ 504

71 Halpin J C, Jerina K L and Whitney J M. Laminate analogy for 2 and 3 dimensional composite materials. J. Compos, Mater., 1971, 5 (1) 36 ~ 49

72 Kardos J L. Composite interfaces: myths, mechanisms and modifications. Chemtech., 1984, 14 (7): 430 ~ 434

73 Friedrich K. Microstructural efficiency and fracture toughness of short fiber/thermoplastic matrix composites. Compos. Sci. & Technol., 1985, 22 (1): 43 ~ 74

74 Kemmish D J and Hay J N. The effect of physical ageing on the properties of amorphous PEEK. PEEK. Polymet, 1985, 26 (2): 205 ~ 212

75 Hertzberg R W and Manson J A. Fatigue of engineering plas-

tics. New York: Academic Press, 1980

76 Reinsnider K L and Jamison R D. Fracture of fatigue - loaded composite laminates. Int. J. Fatigue., 1982, 4 (4): 187 ~ 197

77 Jen M H R and Lee C H. Strength and life in thermoplastic composite laminates under static and fatigue loads. Part II: Formulation. Int. J. Fatigue, 1998, 20 (9): 617 ~ 629

78 Jen M H R and Lee C H. Strength and life in thermoplastic composite laminates understatic and fatigue loads. Part I: Experimental. Int. J. Fatigue, 1998, 20 (9): 605 ~ 615

中 国 材 料 工 程 大 典
CHINA MATERIALS ENGINEERING CANON

第10卷 复合材料工程

第9篇

金属基复合材料

主 编 耿 林 吴 昆

编 写 耿 林 吴 昆

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会

金属基复合材料（Metal matrix composites）是在金属或合金基体中加入一定体积分数的纤维、晶须或颗粒等增强相经人工复合而成的材料。金属基复合材料集高比模量、高比刚度、良好的导热导电性、可控的线胀系数以及良好的高温性能于一体，同时还具有可设计性和一定的二次加工性，是一种重要的先进复合材料。

最早出现金属基复合材料可追溯到古文明时期。公元前7000年在土耳其，发现的铜锥子就具有金属基复合材料的特征。在20世纪60年代，为了探索提高金属基体使用性能的新途径，也为了提高金属材料的比强度和比刚度，适应航空航天等技术发展的需要，开始了对金属基复合材料的研究，而且主要集中在钨和硼等纤维增强铝基和铜基复合材料上。而在70年代，由于许多复合体系的界面处理问题难以解决，且增强体品种规格较少，复合工艺难度大，成本高，限制了金属基复合材料的发展。但是，在80年代以后，科学技术的发展，特别是航空航天和核能利用等高新技术的发展，要求材料具有高比强度、高比刚度、耐磨损、耐腐蚀、耐高温性，并在温度较剧烈变化时有较高的化学和尺寸稳定性，从而促进了对金属基复合材料的研究和应用，铝基、镁基、铜基和钛基复合材料先后进入实用化研制阶段。此外，耐高温的金属间化合物基复合材料也得到迅速发展。

金属基复合材料主要由三部分组成：金属基体、增强体和界面。基体材料是金属基复合材料的重要组成部分，是增强体的载体。选择基体材料应根据合金的特点和复合材料的用途。例如，航天航空领域的飞机、卫星、火箭等壳体和内部结构要求材料具有重量轻、比强度和比模量高的特点，这可以选择镁合金、铝合金等轻合金作为基体。高性能的增强体是金属基复合材料的关键组成部分，复合材料的性能在一定程度上主要取决于高性能的增强体。在选择增强体时应主要考虑其强度、刚度、制造成本、与基体的相容性、高温性能、还有为特殊用途的导热和导电性等。

金属基复合材料的界面是指金属基体和增强体之间的结合区域。在金属基复合材料的制造和使用过程中，基体和增强体发生相互作用生成化合物，或者基体与增强相相互扩散形成扩散层等。界面对复合材料力学性能影响很大，因此要控制界面反应使复合材料具有合适的界面。金属基复合材料的界面可归纳为三种类型。

1）增强体和金属基体互不反应和互不溶解。这种界面相对而言比较平整，只有分子层的厚度，界面除组成物质外基本不含其他物质，例如 Cu/W、Cu/Al_2O_3、Al/SiC、Ag/Al_2O_3 界面等。

2）增强体和金属基体不反应但能互相溶解。这种界面为组成物质的锯齿交错的溶解扩散界面，金属基体的合金元素和杂质可能在界面上富集或贫化，例如 Nb/W、Ni/C、Ni/W 界面等。

3）增强体和金属基体之间的互相反应生成界面反应产物。此类界面的特点是有亚微米级的界面反应产物层，例如 Ti/Al_2O_3、Ti/B、Ti/SiC 界面等。

金属基复合材料按增强体类型可分为连续纤维增强和非连续增强两类金属基复合材料。而非连续增强金属基复合材料又包括短纤维、颗粒和晶须增强的金属基复合材料。连续增强金属基复合材料由于纤维是主要承受载荷的组元，因此具有很高的比强度与比模量，在单向增强的情况下具有强烈的各向异性。由于原材料纤维昂贵，制造工艺复杂，因而成本很高，阻碍了它们的实际应用。非连续增强金属基复合材料中金属基体仍起着主导作用，其强度与基体相近，增强体的加入主要是弥补基体材料某些欠缺，如提高其刚度、耐磨性、高温性能等。它们的制造工艺相对来说比较简单，可以在现有的冶金加工设备基础上进行工业化生产，因而成本较低，有利于大规模应用。所用的基体金属包括 Al、Mg、Ti、Zn 等轻金属及其合金、高温合金以及金属间化合物等。连续增强体主要有碳及石墨纤维、碳化硅纤维（包括钨芯及碳芯化学气相沉积丝）和先驱体热解纤维、硼纤维（钨芯）、氧化铝纤维、不锈钢丝和钨丝等。非连续增强体中短纤维常用氧化铝（含莫来石和硅酸铝）纤维，颗粒则有碳化硅、氧化铝、氧化锆、硼化钛、碳化钛和碳化硼等，而晶须类主要为碳化硅、氧化铝、硼酸铝和钛酸钾等。

金属基复合材料的制备方法取决于组分材料的选用，归纳起来有三类：固态法、液态法和其他制造方法。固态法是指在基体处于固态时制造金属基复合材料的方法。在有些方法中（如热压法），为了复合更好，有时希望有少量的液相存在，即温度控制在基体合金的液相线和固相线之间。由于整个过程处于较低温度，因此金属基体与增强材料之间的界面反应不严重。固态法包括粉末冶金法、热压法、热等静压法、轧制法、挤压和拉拔法、爆炸焊接法等。液相法是指基体金属处于熔融状态下与固态的增强材料复合在一起的方法。为了改善液态合金基体对固态增强体之间润湿性，以及控制高温下增强材料与基体之间的界面反应，可采用加压浸渗、增强材料的表面处理、基体中添加合金元素等措施。属于液态法的制造方法有：真空压力浸渗、挤压铸造、搅拌铸造、液态金属浸渍法、共喷沉积法、热喷涂法等。其他制造方法包括原位自生成法、物理气相沉积法、化学气相沉积法、化学镀、电镀和复合镀法等。

第1章　金属基复合材料的主要种类

根据金属基体的不同，金属基复合材料分为铝基、铜基、钛基、镁基和其他金属基复合材料。

1　铝基复合材料

纯铝和铝合金都可以作为铝基复合材料的基体，其中以铝合金作为基体的铝基复合材料居多。经过多年的研究和发展铝合金已形成了较成熟的合金体系。工业上常用的 Al－Si、Al－Mg、Al－Cu 系合金在铝基复合材料中都有应用。当前铝基复合材料研究集中在两个方面：①采用连续纤维增强具有优异性能的铝基复合材料，其应用一般范围集中在很特殊的领域，如航空航天领域。②采用非连续增强体增强的具有优良性能的铝基复合材料，其应用范围相当广泛。相对来说，后者具有制备工艺简单、增强体成本低廉等优点，实现工业化大批量生产的潜力更大。

1.1　连续纤维增强的铝基复合材料

常用的长纤维有碳纤维和硼纤维。相比较而言，硼纤维增强铝基复合材料的综合性能好，复合工艺完善，制作经验丰富，工程上应用较成熟。

通常采用薄膜－纤维－薄膜法、基材涂敷单层纤维法和基材涂敷纤维法这三种层叠法来制备碳纤维增强铝基复合材料。在 C/Al 纤维复合材料中，需要克服 Al 和 C 之间反应，这种反应在纤维和基体界面形成脆性相 Al_4C_3。通常认为

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

Al_4C_3 弱化复合材料的性能。对于制备硼纤维增强铝基复合材料，首先是将硼纤维制备成预制带，通常有硼纤维树脂带、等离子喷涂条带、预固结硼铝单层条带和纤维编织带四种形式；然后通过固相或液相复合技术复合而成硼/铝复合材料，固相复合技术有热压扩散结合（Hot Pressing Diffusion Bonding）工艺和热等静压（Hot Isostatic Pressing）工艺。硼/铝复合材料的密度比铝低，其强度与高强度结构钢相当，而刚度更高。当硼/铝复合材料中纤维的体积分数为50%左右时，其拉伸强度为 1 350 ~ 1 550 MPa，拉伸模量 200 ~ 230 GPa，而密度仅为 2.6 g/cm³。

连续纤维增强铝基复合材料具有高比强度和高比模量，在高温时还能保持较高的强度，尺寸稳定性好等一系列优异性能，目前主要用于航天领域，作为航天飞机、人造卫星、空间站等的结构材料。以硼/铝复合材料制造主承力管型构件，在航空航天器上有广泛的应用天地，已制备涡轮风扇发动机叶片高性能航空发动机风扇叶片和导向叶片。

尽管连续纤维增强铝基复合材料具有高比刚度和高比强度，但在制备和应用连续纤维增强铝基复合材料的过程中，仍有一些问题急需解决，例如连续纤维增强铝基复合材料的成型工艺复杂，难于进行二次机械加工，而且材料成本高。因此连续纤维增强铝基复合材料的应用仅限于产品性能比价格因素更为重要的少数尖端部门。相比之下，用短纤维、晶须、陶瓷颗粒等增强的非连续增强铝基复合材料则具有增强体来源广；价格低、成型性好等优点，可采用传统的金属成型工艺进行二次加工，并且材料的性能是各向同性的。

1.2 非连续增强体增强的铝基复合材料

非连续增强铝基复合材料按增强体可分为短纤维、晶须和颗粒增强。短纤维增强体包括 C 纤维、SiC 纤维、Si_3N_4 纤维、Al_2O_3 纤维、硅酸铝纤维和莫来石纤维等。通常采用液相浸渗法制备短纤维增强铝基复合材料。纤维增强铝基复合材料不但强度和刚度高，且还具有优异的耐磨性，在实际应用中已取得良好效果。C 纤维增强铝基复合材料具有高比强度、高比刚度、低膨胀率等优点，不吸潮、抗辐射、导电导热率高，良好的尺寸稳定性，使用时没有气体放出，作为结构材料和功能材料在航空航天及民用领域的应用前景十分广阔。SiC 纤维增强铝基复合材料有轻质、耐热、高强度、耐疲劳等优点，可用作飞机、汽车、机械等部件及体育运动器材等。硅酸铝纤维增强的铝基复合材料具有优异的抗磨性能。

晶须增强铝基复合材料一般采用挤压铸造法生产，即将晶须制成具有一定体积分数的预制块，液态铝合金在压力下浸渗到预制块的孔隙中从而得到复合材料。目前应用较多的晶须有 SiC 晶须、Si_3N_4 晶须、$Al_{18}B_4O_{33}$ 晶须等。由于 SiC 晶须有综合优越性能而被广泛地采用，日本三菱和丰田汽车公司采用 SiC 晶须增强铝基复合材料制备汽车气缸活塞等重要的零部件。但是由于 SiC 晶须的造价成本高，限制了其在工程上的广泛使用，最近开发出了低成本的硼酸铝晶须，其应用前景被看好。晶须增强铝基复合材料具有优良的性能，不仅保留了基体铝合金质量轻、耐腐蚀性能好的优点，而且还可以明显提高耐磨性以及热疲劳性能，并且具有较低线胀系数。一般而言铝基复合材料高温拉伸强度明显高于基体合金。一些铝基复合材料在 250℃时强度与基体合金的室温强度相当，即复合材料可以把铝合金的使用温度范围提高到 250℃。铝基复合材料因其具有较低的线胀系数及其耐磨耐热性而成为发动机活塞的最佳材料。

颗粒增强铝基复合材料解决了纤维增强铝基复合材料中增强纤维制备成本昂贵的问题，而且材料各向同性，克服了制备过程中出现的诸如纤维损伤、微观组织不均匀、纤维与纤维相互接触、反应带过大等影响材料性能的许多缺点。所以颗粒增强铝基复合材料已成为当今世界金属基复合材料研究领域中的一个最为重要的热点，并日益向工业规模化生产和应用的方向发展。常用的增强相颗粒有碳化物（SiC、B_4C、TiC），硼化物（TiB_2）、氮化物（Si_3N_4）和氧化物（Al_2O_3）以及 C、Si、石墨等晶体颗粒都可以被用做铝基复合材料的增强体，其中 SiC 是使用最多的一种增强体。颗粒增强铝基复合材料的制备工艺不断得到改进。所进行的各种改进都是为了使材料获得更为完善的显微组织结构，更为优越的力学性能和其他各项性能。目前主要应用的方法有液态金属浸渗法、搅拌铸造法、粉末冶金法、原位复合以及喷射沉积法等。采用合理的制备工艺和后处理工艺所得到的铝基复合材料的力学性能优异，加入增强颗粒后，材料拉伸强度及屈服强度有所提高，而伸长率则有所下降，而且伴随增强颗粒体积含量的增大，上述趋势愈加明显。颗粒增强铝基复合材料的一个重要优点是具有较好的耐腐蚀性。通常铝基复合材料的耐蚀性比相应的基体金属要低一些，其主要腐蚀机制是点蚀。但是一些铝基复合材料的耐腐蚀性相对与基体合金基本上没有显著降低，也就是说一些增强体的加入，在提高铝合金力学性能的同时，并不会降低其耐腐蚀性能。对于 SiCp/6061Al、SiCp/2014Al、SiCp/2124Al 和 SiCp/A356Al 等复合材料在含有 Cl 离子的介质中，其点蚀电位和基体金属的点蚀电位接近。颗粒的平均尺寸和体积分数的增加并不显著改变点蚀电位的大小。颗粒增强铝基复合材料可用来制造卫星及航天用结构材料、飞机零部件、金属镜光学系统、汽车零部件，此外还可以用来制造微波电路插件、惯性导航系统的精密零件、涡轮增压推进和电子封装器件等。

2 铜基复合材料

铜基复合材料不仅具有高强度和与纯铜相媲美的导电性与导热性，而且还有良好的抗电弧侵蚀和抗磨损能力，是一种在宇航、电子、电器和微电机等高科技导电节能领域具有广泛应用前景的新型材料。随着机械、电子工业的发展，对这类高强度、高导电复合材料的需求越来越迫切。现有的铜基复合材料大致可分为连续纤维增强铜基复合材料和非连续增强铜基复合材料。

2.1 连续纤维增强铜基复合材料

非金属或金属纤维增强铜或铜合金的复合材料既保持了铜的高导电性和高导热性，又具有高强度与耐高温的性能。例如碳纤维增强铜基复合材料将碳纤维的自润滑、抗磨、低的线胀系数等特点和铜的良好的导热、导电性等优点结合在一起，这样就大大延长了使用寿命和提高了可靠性，不仅被应用在滑动电触头材料、电刷、电力半导体支撑电极、集成电路散热板上，而且在汽车内燃机高载轴承、印制机械、造纸机械、纺织机械和轻工业机械上的含油粉末轴承上也有很大的应用潜力。

长碳纤维增强铜基复合材料制备一般都先缠绕制成复合材料的预制品，然后在用 H_2 作还原性保护气氛的热压炉中热压成型，大都采用这种热压扩散的方法。另外，还有熔融金属浸渗法、真空熔浸法、辊压扩散法、箔冶金法等几种制备方法。

2.2 非连续增强体增强的铜基复合材料

非连续增强铜基复合材料主要有：短碳纤维增强铜基复合材料、颗粒增强铜基复合材料和原位自生增强铜基复合材料等。

（1）短碳纤维增强铜基复合材料

对于短纤增强金属基复合材料的制造而言，关键是纤维

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

加入基体过程中不能造成机械损伤，并且纤维在基体中分布要均匀，同时能实现与基体的良好界面结合。在制造非连续碳纤维增强铜基复合材料方面，粉末冶金方法用得较多。这主要是由于粉末冶金可以一次成型，避免了后续的切削并且节省了材料，具有比液相法和扩散连结法更多的优越性，因而在制造短纤维增强金属基复合材料方面得到了广泛的应用。还有利用热压烧结法制备短碳纤维增强铜基复合材料。热压烧结是使成型与烧结同时进行的一种工艺，可在较低的压力及较短时间内制备均匀致密的C/Cu复合材料。

用于增强铜合金的纤维有：碳纤维、钨丝、石墨纤维、氧化铝纤维、纳米碳管、碳化硅纤维和钢纤维等。其中钨丝增强和碳纤维增强的铜基复合材料较常见。

另外，碳纳米管和巴基管增强铜基复合材料，更加有利于发挥铜基复合材料的高强度、低膨胀、导电导热性，尤其是提高该类材料的耐磨性。

(2) 颗粒增强铜基复合材料

颗粒增强铜基复合材料的制备方法与其他颗粒增强的金属基复合材料的制备方法类似。颗粒增强铜基复合材料的制备方法主要包括常规铸造法、常规粉末冶金法、共沉积法和内氧化法。钨、钼、碳化钨和氧化铝由于具有高温硬度、高熔点及抗粘附的特性，通常作为增强相，与Cu粉一起通过粉末冶金法，烧结成铜基复合材料。

另外，还有纳米颗粒增强铜基复合材料和颗粒增强铜基非晶合金复合材料。例如采用内氧化法制备的纳米Al_2O_3增强Cu-0.3%Al复合材料具有良好的性能，显微硬度超过1 000 MPa；而碳化锆颗粒增强的铜基非晶合金复合材料断裂强度则高达2 200 MPa。

(3) 原位自生增强铜基复合材料

原位自生增强铜基复合材料是一系列Cu-X合金经锻造、拉拔或轧制后，X金属沿变形方向以丝状或带状分布，形成显微复合材料。铜合金在拉拔、轧制过程中，X元素在轴向力作用下被拉长，以丝状或带状分布，丝的厚度一般小于10 nm。该显微复合材料中，丝状物的强度对整体材料强度贡献并不大，关键是丝状物的细化，增加了相界面，阻碍了位错运动。

这种复合材料除了可以作点焊电极外，还可作推进器和热交换器，与传统铜合金材料相比，它含有的合金元素总量多，但合金元素的种类少。Cu-X复合材料中X包括难熔金属W、Mo、Nb、Ta和Cr、Fe、V等元素，此类复合材料的特点是具有超高强度（最高拉伸强度可达2 000 MPa以上）和极高的电导率，还具有良好的耐热性及显微复合组织和晶粒择优取向。根据X元素不同，Cu-X复合材料可分为两大类。

1）强化元素为难熔金属W、Mo、Nb、Ta等，其特点是熔点高、耐热性好。作为强化元素，其在Cu-X复合材料中具有良好强化效果。

2）虽然难熔金属作强化相，具有强化效果好的优点，但其成本较高。在Cu-Fe、Cu-Cr、Cu-V等高强度，较低成本的原位生成增强铜基复合材料中，Cr、Fe、V同样以带状或丝状沿轴向分布，强度比相同Cu-Nb类要低，但也可达1 000 MPa以上。

3 钛基复合材料

钛基复合材料（TMCs）以其高的比强度、比刚度和抗高温性能在宇航工业和航天领域具有广泛的应用前景。TMCs材料的研究始于20世纪70年代，在80年代中期，美国航天飞机（NASP）和整体高性能涡轮发动机技术（IHPTET）以及欧洲、日本同类发展计划的实施对TMCs的发展起了很大的推动作用。

按增强相种类，TMCs可分为两类，即连续纤维增强钛基复合材料和非连续（颗粒或晶须）增强钛基复合材料。

3.1 连续纤维增强钛基复合材料

连续纤维增强相主要有氧化铝、碳化硼和碳化硅等，这些陶瓷纤维增强相的特点是熔点高、具有良好的热稳定性及高比强度、高比刚度等。氧化铝纤维和硼纤维的线胀系数与钛基体十分接近，但硼纤维不耐高温，氧化铝纤维与钛基体之间有强烈的反应，所以现在工业上常用的是碳涂层的SiC纤维。利用SiC长纤维制备成的TMCs具有比强度高、比刚度高、使用温度高及疲劳和蠕变性能好等优点。如德国研制的SCS-6 SiC/IMI834复合材料，其拉伸强度高达2 200 MPa，弹性模量达220 GPa，而且具有极为优异的热稳定性，在700℃暴露2 000 h后，力学性能不降低。用TMCs叶环代替压气机盘，可使压气机的结构质量减轻70%。美国制备的TMCs叶环已在P&W的XTC-65 IHPTET验证机上成功地进行了验证，能够满足性能要求。英国、法国和德国也研制了TMCs叶环，并成功地进行了台架试验。

制备连续纤维增强钛基复合材料的难度较大，一般只能采用固相法合成，然后用热等静压（HIP）、真空热压（VHP）锻造等方法压实成型。

3.2 非连续颗粒增强钛基复合材料

颗粒增强钛基复合材料（PTMCs）的增强相有碳化物、硼化物、氧化物及金属间化合物等。碳化物如TiC、B_4C、SiC；硼化物如TiB和TiB_2等；氧化物如Al_2O_3、Zr_2O_3、R_2O_3（R为稀土元素）；金属间化合物如Ti_3Al、TiAl、Ti_5Si_3等。其中，TiB、TiB_2和TiC等几种陶瓷颗粒为常用的增强相。

颗粒增强钛基复合材料的制备方法较多，根据工艺方法可分为熔铸法、粉末冶金法、机械合金化法、自蔓延高温合成法（SHS）及XD™法。

熔铸法制备非连续增强钛基复合材料具有工艺简单、可行性好、成本低及易于制备复杂零件等优点。但钛和增强相在液相中具有高的反应活性，增强相和基体之间的润湿性差、增强相分布不均。为了克服上述缺点，开展了原位合成熔铸工艺的研究，即在熔融金属中加入碳、硼等元素，或者通入其他反应性气体与钛合金液反应，原位生成TiC、TiB等颗粒增强相。增强相的原位合成，避免了增强相和基体合金之间的界面润湿性问题，同时增强相分布均匀，提高了钛基复合材料的性能。

粉末冶金法制备钛基复合材料不仅消除了熔铸法的不足，而且颗粒增强相的粒度和体积分数可以在较大范围内调整。通过冷等静压和热等静压等粉末冶金致密化技术和粉末注射成型等近净成型工艺，在远低于熔点的温度范围内即可制备完全致密的颗粒增强钛基复合材料，彻底避免了液体钛的高反应性问题，并且可以大大减少机加工量。

机械合金化是一种制备非平衡态、纳米级合金粉末的技术。粉末经变形、冷焊、破碎、再焊合、再破碎的反复过程，可以细化到纳米级粒度，有很大的表面活性。由于引入了大量畸变缺陷，互扩散加强，激活能降低，使合金化过程的热力学与动力学不同于普通的固态过程，因而有可能制备出常规条件下难以合成的许多新型合金。用这种方法已经开发出TiB/Ti、TiC/TiAl等非连续增强钛基复合材料。

自蔓延高温合成（SHS）是利用放热反应使混合体系的反应自发地持续进行，生成金属陶瓷或金属间化合物的一种方法，又称燃烧合成。SHS法制备金属基复合材料有生产过程简单、反应迅速、节约能源等特点。利用该项技术可以合成碳化物、硼化物、硅化物和氮化物。但反应过程难以控制，产品的孔隙率高，需采取致密化措施。

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

XD^{TM}法是在自蔓延高温合成基础上发展起来的，属于原位合成法的一种。其基本原理是将形成产物所需的各种粉末混合并压坯，加热至发生自动燃烧合成的温度，借助粉末间发生的放热反应形成所需的产物。利用该工艺可以制备硼化物、碳化物和氮化物增强的Ti、TiAl或Ti_3Al等钛基复合材料。

钛基复合材料也可采用原位合成工艺制备，它避免了外加增强颗粒的污染，也解决了熔铸过程中存在的陶瓷粒子和基体合金的润湿性问题，有利于制备出性能更好的复合材料。熔铸法、粉末冶金法、机械合金化等方法均可用于原位合成颗粒增强钛基复合材料。利用原位合成制备的TiB、TiB_2、TiC等颗粒增强的钛基复合材料具有良好的力学性能。

4　镁基复合材料

镁在地球上储量极为丰富，纯镁的密度为1.74 g/cm³，是自然界中能够作为结构材料使用的最轻的金属材料。同时，镁具有高比强度、高比刚度、高阻尼性能和优良的加工性能，因此镁及其合金是面向21世纪的高新技术产业中最有希望大量采用的金属材料之一。但是镁合金的低硬度、低强度、低模量、低磨损抗力、高线胀系数等限制了它的广泛应用。镁基复合材料消除或减轻了镁合金的这些不足之处，是继铝基复合材料之后的又一个具有竞争力的轻金属基复合材料。由于其具有高的比刚度和热导率，在某些方面，其性能甚至超过了铝基复合材料，在航空航天及汽车工业有广泛的应用前景。

根据增强体的种类，可以将镁基复合材料分为三类：连续纤维增强镁基复合材料和非连续增强镁基复合材料及原位反应自生增强镁基复合材料。

4.1　连续纤维增强镁基复合材料

连续纤维增强镁基复合材料主要包括碳（石墨）纤维和Al_2O_3纤维增强两种，并以碳（石墨）纤维增强镁基复合材料的研究最多，其制备方法主要是真空无压或低压浸渗。石墨纤维增强镁基复合材料的密度小于2.1 g/cm³，线胀系数可以从负到零、到正，尺寸稳定性好，具有高比强度、高比刚度和高阻尼等性能。日本开发的碳（石墨）纤维增强镁基复合材料的强度已经达到1 200 MPa、弹性模量达到570 GPa。连续纤维增强镁基复合材料在航空航天、汽车工业等领域的应用前景十分广阔，NASA已采用Gr/Mg制作空间动力回收系统构件、空间站的撑杆和空间反射镜架等。但是由于长纤维的成本高，复合材料制备工艺难度大，因此限制了它们的发展。

4.2　非连续增强镁基复合材料

非连续增强镁基复合材料具有高的强度、模量、硬度、尺寸稳定性、优良的耐磨、减振性能，同时具有优良的可加工性、尺寸稳定性和各向同性等特点，有利于进行结构设计。

非连续增强镁基复合材料的增强体主要是短纤维增强（Al_2O_3）、晶须增强（SiC和$Al_{18}B_4O_{33}$）和颗粒增强（SiC和B_4C）。增强体的选择要从复合材料的应用情况、制备方法及增强体的成本等方面来考虑。基体镁合金可分为三类：室温铸造镁合金，高温铸造镁合金及锻造镁合金。基体的选择要考虑基体合金的性能、基体与增强体的浸润性及界面反应等问题。

非连续增强镁基复合材料的制备方法主要可分为以下几种：液态金属浸渗法（挤压铸造法、真空气压浸渗法、自浸渗法等）、搅拌铸造法、流变铸造法、粉末冶金法、喷射法等。

挤压铸造法是制备短纤维及晶须增强镁基复合材料最广泛、最成功的工艺，采用挤压铸造法已成功制备了Al_2O_3短纤维增强AZ91、Mg－Zn复合材料，Al_2O_3短纤维和碳化硅颗粒混杂增强MSR复合材料，SiC晶须增强AZ91、AZ31、Mg－Li复合材料，$Al_{18}B_4O_{33}$晶须增强AZ91、Mg－Zn等镁基复合材料。其中SiC晶须增强镁基复合材料的力学性能最好，并随增强体体积分数而变化，强度在330～370 MPa之间，弹性模量在80～110 GPa之间，并且具有良好的耐热性和界面稳定性。但短纤维和晶须增强镁基复合材料的制备方法限制了其体积分数的范围，一般这类材料的增强体体积分数在15%～30%之间。

颗粒增强镁基复合材料的制备方法比较多，典型的制备工艺是搅拌铸造法，这种方法的优点在于工艺简单、成本低廉、增强体体积分数可控性高，可以制备低体积分数的复合材料，同时制备复合材料的尺寸较大。美国道化学公司（Dow Chemical Corporation，USA）开发了一种搅拌法制备镁基复合材料的专利。制备了重达70 kg的体积分数为26%的SiC颗粒、Al_2O_3颗粒增强AZ91、AZ31、AZ61镁基复合材料。另外，粉末冶金法和喷射法和挤压铸造法也常被应用制备颗粒增强镁基复合材料，但粉末冶金法和喷射法制备工艺比较复杂、成本较高，制备复合材料的尺寸受到限制；而挤压铸造法制备颗粒增强复合材料时通常增强体体积分数大于45%，使材料的可加工性能降低，其成品尺寸受到一定限制。

利用非连续增强镁基复合材料密度低、耐磨损、比刚度高、优良的尺寸稳定性、耐高温等特点，可在航空航天方面用来制备卫星天线及直升飞机等；在汽车方面，可用于汽车的盘状叶轮、活塞环槽、齿轮、变速箱轴承、差动轴承、拨叉、连杆、摇臂等。

道化学公司（Dow Chemical Corporation，USA）用Al_2O_3p/Mg复合材料已制成皮带轮、链轮、油泵盖等耐磨件，其中汽车油泵盖已累积行车16万千米，并制出了完全由Al_2O_3p/Mg复合材料制成的油泵。德国Technical University of Clausthal采用Al_2O_3p和SiCp/Mg制成了汽车轴承、活塞、气缸内衬等汽车零件。美国TEXTRON公司、道化学公司利用SiCp/Mg复合材料制造螺旋桨、导弹尾翼、内部加强的气缸等。美国海军研究所（U.S.Office of Naval Research）和斯坦福大学（Stanford University）利用B_4Cp/Mg－Li和Bp/Mg－Li复合材料制造航天器天线构件。日本富士通（Fujitsu）公司采用Bp/Mg－9*wt*%Al复合材料制造计算机的磁盘驱动器部件等。英国镁电子公司（Magnesium Elektron Limited，MEL）开发了一系列成本低、可回收、可满足应用要求而特殊设计的非连续增强镁基复合材料，该公司开发的SiC颗粒增强Mg－Zn－Cu－Mn镁合金基复合材料管材已用于制造人力三轮自行车。

4.3　原位反应自生增强镁基复合材料

原位反应自生增强镁基复合材料在制备上可以克服其他制备方法工艺复杂、增强相与基体界面热力学上不稳定、增强物与基体合金之间润湿性较差引起的性能下降、增强体分布不均匀等缺点。通过放热反应，在基体内部生成相对均匀分散的增强体，增强体与基体近似处于平衡状态，低能量界面使原位复合材料的本质上处于稳定状态，而且可以实现对原位生成的增强体的形貌、尺寸控制。

原位自生反应增强镁基复合材料所用的制备方法包括：搅拌铸造法、机械合金化法、熔盐辅助合成法等，主要材料体系包括Mg－Mg_2Si、Mg－MgO、Mg－TiC、Mg－TiB_2、Mg－准晶Mg_3YZn_6等。

5　其他金属基复合材料

除了上述的铝基、镁基、钛基和铜基复合材料外，还有其他一些锌基、铁基、钢基、镍基、银基和难熔金属基（钨、钽、铌、钼基等）等金属基复合材料。

5.1　锌基复合材料

锌基复合材料具有良好的耐磨性能，可作为运载车辆及机械设备的一些传动齿轮、转轮和特殊耐磨部件等。锌基复合材料克服了锌基合金在高温范围强度和硬度损失较大和线胀系数大的缺点，提高了此类材料的高温性能和其他性能如摩擦学性能。与基体合金相比锌基复合材料具有以下优点：具有较高的高温强度、优良的耐磨性能、较高硬度和弹性模量，明显提高了疲劳寿命及抗高温蠕变能力，降低了线胀系数。锌基复合材料的增强体有：石墨、碳纤维、碳化硅颗粒和晶须、氧化铝颗粒和晶须、变质处理的硅以及钢丝等。其中加入石墨和碳纤维的主要目的是改善基体合金的摩擦学性能，这是由于在表面形成了富碳层所致，称为减磨型锌基复合材料；其他则主要是为了提高强度，称为增强型锌基复合材料。锌基复合材料的拉伸强度对增强相的体积分数具有一个峰值，但耐磨性随增强体含量的增加而提高。锌基复合材料的制备方法有搅拌铸造法、液态浸渗法、挤压铸造法和喷射沉积法等。

5.2　铁基复合材料

铁基复合材料的研制是为了满足在高温、高速和耐磨损条件下工作的结构件需要，如高速线材轧机的辊环和导向轮等。铁基复合材料可分为：原位自生型、铁—金属或陶瓷层合型、纤维增强型和颗粒增强型。已经成功制备了钨、钼和硼化钛等纤维增强铁基复合材料。用于增强铁的颗粒很多，如石墨、SiC、TiC、TiN、WC、VC、ZrO_2、WO_3、CeO_2、ThO_2、CaS 和 Cr_3C_2 等。制备铁基复合材料的方法有粉末冶金法、搅拌铸造法和原位反应自生法。对铁基表面复合材料的制备方法有铸渗法和铸造烧结法。

5.3　钢基复合材料

钢基复合材料是在具有较高高温强度和抗氧化性能的钢基体上，分布着稳定性好、界面抗氧化腐蚀性好的硬质相，因此可大幅度提高基体在高温下的摩擦性能。钢基体的增强体类型主要是颗粒。英国采用粉末冶金法制备了不同体积分数 TiB_2 颗粒增强钢基复合材料，强度高达 1 100 MPa。除 TiB_2 颗粒增强钢基复合材料外，还有 TiC、WC、SiC 和 VC 等颗粒。制备方法还可以用铸造法和铸渗法等。

5.4　镍基复合材料

镍作为高温自润滑耐磨合金的基体具有优异的高温力学性能、抗氧化性和抗腐蚀性能，是高温自润滑合金中最常用的基体材料。镍基复合材料主要用于液体火箭发动机中的全流循环发动机，另外还作为高耐磨的涂覆层。用粉末冶金法制备的 MoS_2 增强镍基复合材料在高温下具有良好的自润滑减摩性。用快速凝固法制备的纳米碳管增强的镍合金 In1600 中增强体和基体结合良好，并具有较好的增强效果。

5.5　难熔金属基复合材料

难熔金属基复合材料的研究始于 20 世纪 50 ~ 60 年代。它是一种新型的工程材料，具有高强度、低密度、耐热和耐蚀性等优良的物理和力学性能，因此受到人们的广泛关注。

因此用高熔点的陶瓷颗粒增强钨基复合材料可以克服这些问题，如用粉末冶金法制备的 ZrC 或 TiC 颗粒增强钨基复合材料。美国还研制出一种特殊的钨基复合材料，具有替代轻武器弹药中铅的潜力。

钽基复合材料可以用来解决在某些苛刻的环境，如氯气和一些熔盐及液体金属（钙和杯）中腐蚀问题，如美国研制的 Ta/Ta_2C 复合材料。钽基复合材料的制备过程是：在部件上形成碳化物涂层；再将涂层融化到基体材料中，并经时效处理以获得所要求的显微结构。

相对于其他难熔金属，铌和钼的自身性质如高熔点、高弹性模量和低密度决定了铌基和钼基合金系列更适合于作高温金属结构材料。然而，单纯的铌基和钼基固溶体高温强度较低和抗氧化能力差。因此，开发铌基和钼基复合材料来克服这些缺点。例如：铌 - 硅基自生复合材料具有高熔点、高刚度、低密度和很高的高温强度，自生的增强体为 Nb_5Si_3 或 Nb_3Si。美国开发的钨合金丝增强铌基复合材料，工作温度可高达 980 ~ 1 650℃。铌基复合材料可分为四类：连续纤维增强型、短纤维增强型（如 Al_2O_3 纤维）、Nb - ZrO_2 层状型和片晶增强型铌基复合材料。铌基复合材料主要应用于航空航天推进系统和空间核动力反应堆部件。

除上述的几种金属基复合材料外，还有银基、铅基和钴基等金属基复合材料。银基复合材料具有良好的导电性和导热性，可作为高、低压电器中的触点材料（如电刷）。铅基复合材料继承了基体良好的减摩性又克服了基体耐磨性较差的缺点。

编写：耿　林（哈尔滨工业大学）
吴　昆（哈尔滨工业大学）

第2章　金属基复合材料的性能

现代科学技术的发展对材料性能的要求越来越高，特别是航天航空、军事等尖端科学技术的发展，使得单一材料难以满足实际工程的要求，这促进了金属基复合材料的迅猛发展。与传统金属材料相比，金属基复合材料具有较高的比强度和比刚度，耐磨损；与树脂基复合材料相比，金属基复合材料具有优良的导电、导热性，高温性能好，可焊接；与陶瓷材料相比，金属基复合材料具有高韧性和高冲击性能、线胀系数小等优点。

可接受的复合材料应表现出低的密度和能与当前工程材料相比的力学性能。成功的复合材料将表现出低的密度和明显的温度优势，具有相当的力学性能。正是这些原因，大部分研究成果在与当前的材料如先进的铝合金、钛合金和高温合金比较时，总是按照密度归一化的性能（σ/ρ）来表示。

1　基体与增强体的物理性能

1.1　金属基复合材料的增强体

增强体是金属基复合材料的重要组成部分，增强体的加入使得金属基体的强度、模量、耐热、耐磨等性能明显改善。因此，金属基复合材料的性能与所选用的增强体关系十分密切。作为金属基复合材料的增强体应该具有以下基本特性。

1）增强体具有良好的化学稳定性。无论在高温制备和使用过程中增强体的组织结构和性能不发生明显的变化和退化，并能与金属基体有良好的化学相容性，不发生严重的损害界面结合的界面反应。

2）增强体与金属基体有良好的的润湿性，或经过表面处理达到能与金属基体润湿性良好，以确保在复合材料制备过程中增强体与金属基体具有良好的复合效果。

3）增强体具有能明显提高金属基体某些所需要的性能，使制备的金属基复合材料达到设计要求具有高比强度、高比模量、高耐磨性、低热膨胀性等优异的综合性能。

近年来随着增强材料制造技术的进步，越来越多种类的增强材料应运而生，为了设计制造高性能金属基复合材料，必须合理地选用增强体，在此仅就金属基复合材料可使用的增强体进行简单的分类。分为非连续增强体和连续增强体两大类，非连续增强体主要包括短纤维、晶须和颗粒，连续增强体主要是长纤维。

1）颗粒　碳化硅、氧化铝、碳化硼等。

2）晶须　碳化硅、氧化铝、氮化钛等。

3）短纤维　氧化铝、氧化硼、硅酸铝、氮化钛等。

4）连续强体　碳（石墨）纤维、碳化硅纤维（单丝及束丝）、硼纤维、氧化铝纤维、莫来石丝纤维等。

5）金属丝　钨丝、不锈钢丝、铁丝等。

（1）非连续增强体

颗粒增强体一般是具有高强度、高模量、耐热、耐磨性好、耐高温的陶瓷、石墨等非金属颗粒，主要有碳化硅、氧化铝、氮化硅、碳化钛、碳化硼、石墨、细金刚石等。颗粒增强体以很细的粉状（<50 μm，一般在 10 μm 以下），加入到金属中起提高耐磨、耐热、强度和模量的作用。主要用粉末冶金法、液态金属搅拌法、共喷法、压力浸渗法等制造颗粒增强金属基复合材料。由于颗粒增强体的成本低廉，制成的复合材料各向同性，因此在复合材料中应用发展十分迅速，特别是在汽车工业中。

用于增强金属基复合材料的颗粒性能如表 9.2-1 所示。

表 9.2-1　用于增强金属基复合材料的颗粒性能

颗粒	密度 /$g\cdot cm^{-3}$	熔点 /℃	线胀系数 /$10^{-6}K^{-1}$	热导率 /$kJ\cdot(cm\cdot K)^{-1}$	硬度 /GPa	弯曲强度 /MPa	弹性模量/GPa
碳化硅（SiC）	3.21	2 700	4.0	0.752 4	27	400～500	—
碳化硼（B_4C）	2.52	2 450	5.73	—	30	300～500	360～460
碳化钛（TiC）	4.92	3 200	7.4	—	26	500	—
氧化铝（Al_2O_3）	—	2 050	9	—	—	—	—
氮化硅（Si_3N_4）	3.2～3.35	2 100	2.5～3.2	0.125 4～0.292 6	HAR89～93	900	330
莫来石（$Al_2O_3\cdot SiO_2$）	3.17	1 850	4.2	—	—	—	—
硼化钛（TiB_2）	4.5	2 980	—	—	—	—	—

晶须是在人工条件下生长出来的细小单晶。由于细小组织结构缺陷小，具有很高的强度和模量。一般直径为 0.2～1 μm，长度为几十微米，通常用于金属基复合材料的晶须是 SiC、Al_2O_3 等陶瓷晶须。由于晶须十分细小，在使用时需事先将晶须制成预制件再采用挤压铸造方法制成复合材料。晶须增强金属基复合材料的性能基本上是各向同性。由于晶须增强复合材料具有可二次加工的特点，因此，经过挤压或轧制变形后，晶须增强金属基复合材料的性能基本上是各向异性。用于增强金属基复合材料的晶须性能如表 9.2-2 所示。

表 9.2-2　用于增强金属基复合材料的晶须性能

晶须	密度 /$g\cdot cm^{-3}$	熔点 /℃	拉伸强度 /MPa	弹性模量 /GPa
Al_2O_3	3.9	2 082	13 800～27 600	482.3～1 033
AlN	3.3	2 199	13 800～20 700	344
BeO	1.8	2 549	13 800～19 300	689
B_4C	2.5	2 449	6 900	448
C（石墨）	2.25	3 593	20 000	980
SiC（α）	3.15	2 316	6 900～34 000	482
SiC（β）	3.15	2 316	6 900～34 000	550～820
Si_3N_4	3.2	1 899	3 400～10 000	379

致使复合材料价格居高不下的主要原因是增强材料的价格和复合材料的生产工艺，增强材料的选择尤为重要。而作为增强材料的晶须由于其尺寸细小，无缺陷，具有很高的弹性模量和强度，具有显微增强与填充能力而备受青睐。目前，实验室里研制出的晶须已不下百余种，包括碳化物、氮化物、氧化物、硫化物、盐类、金属间化合物、金属、石墨等，但得到实际应用的只有几种。开发成本低、性能高的晶须已成为复合材料今后高速发展的重要课题之一。

短纤维长度一般为几十毫米，性能较长纤维低。在使用时先将短纤维制成预制件、毡、布等。再采用挤压铸造、压力浸渗等方法制造短纤维增强金属基复合材料制品，可选用的短纤维有硅酸铝纤维（又称耐火棉）、氧化铝、碳纤维（直接制成或将长纤维切短）、氮化硼纤维等。用于增强金属基复合材料的短纤维性能如表 9.2-3 所示。

表 9.2-3　用于增强金属基复合材料的短纤维性能

纤维	直径 /μm	密度 /g·cm^{-3}	拉伸强度 /GPa	弹性模量 /GPa
SiC 纤维	10～20	2.32	1.8～2.0	180～190
Al_2O_3 纤维	5～7	3.2	0.8～1.0	130～190
硅酸铝	2～5	2.5～3.0	0.6～0.8	70～80
氮化硼	5～7	1～9	1	70

（2）连续增强体

连续增强体（长纤维）的连续长度均超过数百米，纤维性能有方向性，一般沿轴向均有很高的强度和弹性模量。连续纤维中又分单丝和束丝，碳（石墨）纤维、氧化铝纤维和碳化硅纤维（烧结法）、氮化硅纤维等是以 500～12 000 根直径为 5.6～14 μm 的细纤维组成束丝作为增强体使用。而硼纤维、碳化硅纤维（化学气相沉积法）是以直径为 95～140 μm的单丝作为增强体使用。用于增强金属基复合材料的连续纤维性能如表 9.2-4 所示。

表 9.2-4　用于增强金属基复合材料的连续纤维性能

连续纤维	纤维牌号	直径/μm	密度/g·cm^{-3}	拉伸模量/GPa	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	纵向线胀系数/10^{-6} K^{-1}
硼	B	32～140	2.4～2.6	365～400	2 300～2 800	1.9	4.5
	B/W	100	2.57	410	3 570	0.9	—
	B/C	100	2.58	360	3 280	—	—
	B_4C－B/	145	2.57	370	4 000	—	—
	Borsic	100	2.58	400	3 000	—	—
碳化硅	SCS－2	140	3.05	407	3 450	0.8	—
	SCS－6	142	3.44	420	3 400	—	—
	Tyranno	1	2.4	120	2 500	2.2	—
	Dowcoming	10～15	2.6～1.7	175～210	1 050～1 400	—	—
	NicalonNL－201	15	2.55	206	2 940	1.4	3.1
	NicalonNL－221	12	2.55	206	3 234	1.6	3.1
	NicalonNL－401	15	2.30	176	2 744	1.6	3.1
	NicalonNL－501	15	2.50	206	2 940	1.4	3.1
碳	Amoco T－300	7	1.76	231	3 650	1.4	－0.6
	Torayca－T1000	5.3	1.82	294	7 060	—	—
	Torayca－M46J	—	—	451	4 210	—	—
	Torayca－M60J	5	1.94	590	3 800	—	—
	Thornel p120	10	2.18	827	2 370	0.29	－1.45
	Thornel p100	10	2.15	724	2 370	0.32	－1.45
氧化铝	Nericl 312（3M）	11	2.7	154	1 700	1.85	—
	FP	20	3.95	379	1 380～2 100	0.4	6.8
	住友	9	3.20	250	2 600	—	—
	Saffil	3	3.30	300	2 000	1.5	—
	Sumika	17	3.2	210	1 775	0.8	8.8
	Nextel	13	2.5	152	1 720	1.95	—
	Dupont	20	4.2	385	2 100～2 450	—	—
Si_3N_4	东燃	10	2.5	250	2 500	—	—
BN	—	7	0.90	91	1 400	—	—
ZrO_2	—	—	4.84	350	2 100	—	—
B_4C	—	—	2.36	490	2 300	—	—

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

续表 9.2-4

连续纤维	纤维牌号	直径/μm	密度/g·cm^{-3}	拉伸模量/GPa	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	纵向线胀系数/10^{-6} K^{-1}
TiB_2	—	—	4.48	520	1 100	—	—
钨	—	13	1.94	413	4 060	—	—
钢	—	13	7.74	203	4 200	—	—
Be	—	100～250	1.8	250	1 300	—	—

1.2 金属基复合材料的基体材料

金属基体合金的品种繁多，目前可作为复合材料基体的金属有铝及铝合金、镁合金、钛合金、镍合金、铜及铜合金、锌合金、铅、铝钛和铝镍金属间化合物等。增强相的种类也很多，其中纤维类有碳纤维、石墨纤维、硼纤维、氧化物纤维等；晶须主要有碳化硅晶须、氧化铝晶须、碳晶须。基体种类及成分的正确选择对能否充分组合和发挥基体金属和增强材料的性能特点，获得预期的优异的综合性能以满足使用要求十分重要。在选择基体金属时应考虑下述几个方面。

(1) 金属基复合材料的使用要求

金属基复合材料构（零）件的实用性能要求是选择金属基体和增强相的最重要的依据。航天、航空、先进武器、汽车、发动机和燃气轮机、电子等领域对复合材料构（零）件的性能要求具有很大的差别，因此要求选择不同基体和增强相。

1) 在航天、航空领域，高比强度、比模量、尺寸稳定性是最重要的性能要求。因此作为航天飞行器和卫星的构件宜选用密度小的轻金属合金中镁合金、铝合金作为基体，与高强度、高模量的石墨纤维、硼纤维等组成连续纤维复合材料。如石墨纤维增强镁基复合材料，其弹性模量高达345 GPa，密度小于2.1 g/cm^3，适用于制做空间动力回收系统构件，如空间站的撑杆和空间发射镜架等。

2) 高性能发动机则要求复合材料不仅有高的比强度、比模量，而且具有优良的耐高温持久性能，能在高温氧化性气氛中长期正常工作。铝、镁合金就不宜使用，而须选用钛合金、镍合金及金属间化合物作为基体材料，增强相应选用高性能的碳化硅纤维、碳化钛和硼化钛颗粒等。如碳化硅纤维增强钛合金和钨丝增强镍基超合金复合材料可用于喷气发动机叶片、传动轴等重要零件。

3) 在汽车发动机中要求零件耐热、耐磨、线胀系数小、具有一定温度强度，同时又要求成本低廉、适合于批量生产，则选用铝合金与陶瓷颗粒、短纤维组成复合材料，如碳化硅/铝、碳/铝、氧化铝/铝等复合材料可用来制造发动机活塞、缸套、连杆等零件。

4) 电子工业集成电路需要高熔点、高导热、低热膨胀的金属及复合材料作为散热元件和基板，通常选用导电和导热性能优异的银、铜、铝等为基体材料与导电导热、低热膨胀的高模量石墨纤维等组成复合材料。

(2) 结构复合材料的金属基体

用于各种航天、航空、汽车、先进武器等结构件的复合材料一般均要求有高的比强度和刚度，有高的结构效率，一般大多选用铝及铝合金和镁及镁合金作为基体，铝、镁复合材料只能在低于450℃使用。在发动机，特别是燃气轮机中需要的是耐热结构材料，要求复合材料零件在高温下连续安全工作，工作温度在650～1 200℃左右，复合材料应用良好的抗氧化、抗蠕变、耐疲劳和良好的高温力学性能。钛合金基复合材料可用到650℃，而镍、钴基复合材料可用到1 200℃以下，正在研究发展中的金属间化合物基复合材料可在更高温度下使用。

结构复合材料的基体大致可分为轻金属基体和耐热合金基体两大类。

1) 用于450℃以下的轻金属基体　目前用于450℃以下的金属基体是铝、镁及它们的合金。铝基及镁基复合材料主要用于航天飞机、人造卫星、空间站、汽车发动机零件、刹车盘等，并已形成工业规模生产。对于不同类型的复合材料应选用合适的铝、镁合金作为基体。连续纤维增强金属基复合材料一般选用纯铝或含合金元素的单相铝合金，而颗粒、晶须增强金属基复合材料则选择具有高强度的铝合金，常用的铝合金、镁合金的成分和性能如表 9.2-5 所示。

表 9.2-5 各种牌号的铝、镁合金的成分及性能

合金牌号	主要成分						密度 /g·cm^{-3}	线胀系数 /10^{-6} K^{-1}	热导率 /W·(m·K)$^{-1}$	抗拉强度 /MPa	弹性模量 /GPa
	Al	Mg	Si	Zn	Cu	Mn					
工业纯铝 Al3	99.5	—	0.8	—	0.016	—	2.6	22～25.6	218～226	60～108	70
LF6	余量	5.8～6.8	—	—	—	0.5～0.8	9.64	22.8	117	330～360	66
LY12	余量	1.2～1.8	—	—	3.8～4.9	0.3～0.9	2.8	22.7	121～193	172～549	68～7
LC4	余量	1.8～2.8	—	5～7	1.4～2.0	0.2～0.6	2.85	28.1	155	209～618	68～7
LD2	余量	0.45～0.9	0.5～1.2	—	0.2～0.6	—	2.7	23.5	155～176	347～679	70
LD10	余量	0.4～0.8	0.6～1.2	—	3.9～4.8	0.4～1.0	2.3	22.5	159	411～504	71
ZL101	余量	0.2～0.4	6.5～7.5	0.3	0.2	0.5	2.66	23.0	155	165～275	69
ZL104	余量	0.2～0.3	8.0～9.5	—	—	—	2.65	21.7	147	255～275	69
MB2	0.4～0.6	余量	—	0.2～0.8	—	0.15～0.5	1.78	26	96	245～264	40
MB15	—	余量	—	5.0～6.0	—	—	1.83	20.9	121	326～340	44
ZM5	7.5～7.9	余量	—	0.2～0.8	—	0.15～0.5	1.81	26.8	78.5	157～254	41
ZM8	—	余量	—	5.5～6.0	—	—	1.89	26.5	109	310	42

2）用于 450～700℃的复合材料的金属基体　从密度、力学性能等多方面考虑，能在 450～700℃温度范围内使用的结构材料只有钛及它的合金，用高性能的碳化硅纤维、碳化钛和硼化钛颗粒增强后，钛及其合金的高温性能将得到明显的改善。已制成 SCS－6 碳化硅纤维增强钛基复合材料，并用这种材料制造了涡轮发动机的叶轮和空心叶片、压气机的叶轮及叶片、发动机的驱动轴及火箭发动机箱等。

现已用于钛基复合材料基体的钛合金的成分和性能如表 9.2-6 所示。

表 9.2-6　钛合金的成分和性能

合金牌号	主要成分/%						密度 /g·cm⁻³	线胀系数 /10⁻⁶ K⁻¹	热导率 /W·（m·K）⁻¹	抗拉强度 /MPa	弹性模量 /MPa
	Mo	Al	V	Cr	Zr	Ti					
工业纯钛 TA1	—	—	—	—	—	余量	4.51	8.0	16.3	345～685	100
TC1	—	1.0～2.5	—	—	—	余量	4.55	8.0	9.2	411～753	118
TC3	—	4.5～6.0	3.5～4.5	—	—	余量	4.45	8.4	8.4	991	118
TC11	2.8～3.8	5.8～7.0	—	—	0.3～2.0	余量	4.48	9.3	6.3	1 030～1 225	123
TB2	4.8～5.8	2.5～3.5	4.8～5.8	7.5～8.5	—	余量	4.83	8.5	8.9	912～961	110
ZTC4	—	5.5～6.8	3.5～4.5	—	—	余量	4.40	8.9	8.6	940	114

3）用于 1 000℃以上的高温复合材料的金属基体　用于 1 000℃以上的高温金属基复合材料的基体材料主要是镍基、铁基耐热合金和金属间化合物，较成熟的是镍基、铁基高温合金，金属间化合物基和铌基复合材料作为更高温度下使用的金属基复合材料正处于研究阶段。铁基、镍基高温持久性能和高温蠕变性能，一般可提高 100 h 持久强度 1～3 倍，主要用来制造高性能航空发动机叶片和涡轮叶片等重要零件。用作高温金属基复合材料的基体合金的成分和性能如表 9.2-7 所示。

表 9.2-7　高温金属基复合材料的基体合金成分和性能

基体合金及成分	密度 /g·cm⁻³	持久强度（1 100℃，100 h）/MPa	高温比强度（1 100℃,100 h）/10³m
Zh36 Ni－12.5－7W－4.8Mo－5Al－2.5Ti	12.5	1.38	112.5
EPD－16 Ni－22W－6Al－6Cr－2Mo－1.5Nb	8.3	51	63.5
Nimocast713C Ni－12.5Cr－2.5Fe－2Nb－4Mo－6Al－1Ti	8.0	48	61.3
Mar－M322E Co－21.5Cr－25W－10Ni－3.5Ta－0.8Ti	—	48	—
Ni－35W－15Cr－2Al－Ti	9.15	23	25.4

（3）功能用金属基复合材料的基体

功能用金属基复合材料随着电子、信息、能源、汽车等工业技术的不断发展而越来越受到各方面的重视，面临广阔的发展前景。这些高技术领域的发展要求材料和器件具有优良的综合物理性能，如同时具有高力学性能、高导热、低热膨胀、高导电率、高抗电弧烧蚀性、高摩擦因数和耐磨性等。但靠金属与合金难以具有优良的综合性能，而要靠优化设计和先进制造技术将金属与增强相做成复合材料来满足要求。例如，电子领域的集成化电路，由于电子器件的集成度越来越高，单位体积中的元件数不断增多，功率增大，发热严重，需用线胀系数小、导热性好的材料作基板和封装零件，以便将热量迅速传走，避免产生热应力，来提高器件的可靠性。

由于条件的不同，所用材料的体系和基体合金也不同，目前已有应用功能的金属基复合材料（不含双金属复合材料）主要用于微电子技术的电子封装，用于高导热、耐电弧烧蚀的集电材料和触头材料，耐高温摩擦的材料，耐腐蚀的电池极板材料等。主要选用的金属基体是纯铝及铝合金、纯铜及铜合金、银、铅、锌等金属。

1）用于电子封装的金属基复合材料有：高碳化硅颗粒含量的铝基、铜基复合材料，高模量及超高模量的石墨纤维增强铝基、铜基复合材料，金刚石颗粒或多晶金刚石纤维铝、铜复合材料，硼/铝复合材料等，其基体主要是纯铝和纯铜。

2）用于耐磨零部件的金属基复合材料有：碳化硅、氧化铝、石墨颗粒、晶须、纤维等增强铝、镁、铜、锌、铅等金属基复合材料，所用金属基体主要是常用的铝、镁、锌、铜、铅等金属及合金。

3）用于集电和电触头的金属基复合材料有：碳（石墨）纤维、金属丝、陶瓷颗粒增强的铝、铜、银及合金等。

功能用金属基复合材料所用的金属基体均具有良好的导热、导电性和良好的力学性能，但有线胀系数大、耐电弧烧蚀性差等缺点。通过在这些基体中加入合适的增强物就可以得到优异的综合物理性能，满足各种特殊要求。如在纯铝中加入导热性好、弹性模量大、线胀系数小的石墨纤维、碳化硅颗粒就可使这类复合材料具有很高的热导率，满足了集成电路封装散热的需要。

2　颗粒增强金属基复合材料

2.1　颗粒增强铝基复合材料

增强体颗粒加入到铝合金后，引起基体合金微观结构的变化，同时使合金的性能发生改变。铝基复合材料力学性能视制备工艺、增强体种类、尺寸和体积分数、基体合金及热处理工艺的不同而存在一定的差异。表 9.2-8 中给出一些颗粒增强铝基复合材料的力学性能数据。可以看出颗粒的加入，使复合材料弹性模量、屈服强度和拉伸强度都得到明显提高，但伸长率也显著降低。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

表 9.2-8 颗粒增强铝基复合材料的力学性能

复合材料	$\sigma_{0.2}$/MPa	σ_b/MPa	δ/%	E/GPa	制造商
Al_2O_3/6061Al 10%（T6）	296	338	7.5	81	Duralcan，Alcan
15%（T6）	319	359	5.4	87	Duralcan，Alcan
20%（T6）	359	379	2.1	98	Duralcan，Alcan
SiCp/6061Al 15%（T6）	405	460	7.0	98	DWA
20%（T4）	420	500	5.0	105	DWA
25%（T4）	430	515	4.0	115	DWA
Al_2O_3/4024Al 10%（T6）	483	517	3.3	84	Duralcan，Alcan
15%（T6）	476	503	2.3	92	Duralcan，Alcan
20%（T6）	483	503	1.0	101	Duralcan，Alcan
SiCp/2024Al 7.8%（T4）	400	610	5~7	100	BritishPetroleum
20%（T4）	490	630	2~4	105	BritishPetroleum
25%（T4）	405	560	3		DWA
SiCp/7075Al 15%（T651）	556	601	2	95	Cospray，Alcan
SiCp/7049Al15%（T6）	598	643	2	90	Cospray，Alcan
SiCp/7090Al 20%（T6）	665	735	—	105	DWA

（1）弹性模量

增强体的加入，使复合材料的弹性模量（*E*）显著提高。影响复合材料弹性模量的因素主要有增强体种类、含量、长径比、定向排布程度和基体合金种类以及热处理状态等。如表 9.2-8 所示，随着增强体颗粒的加入及体积分数增大，弹性模量大致呈线性关系提高。选择高模量的 SiC 颗粒比选择 Al_2O_3 颗粒，可以获得更高模量的复合材料。但表 9.2-8 中没有给出颗粒的形状与尺寸，而形状与尺寸对弹性模量的影响也很明显。表 9.2-8 还表明，选用 2024 铝合金作基体比 6061 铝合金，具有更高弹性模量。但也有研究表明，复合材料弹性模量与基体的合金化关系不大，而不同铝合金基复合材料的比模量之间有一定的差异，SiCp/Al－Li 复合材料的比模量可以达到 Al－Li 合金的 1.4 倍。

界面结合也是影响复合材料弹性模量的重要因素。对硼酸铝晶须增强铝基复合材料的研究结果表明，一定的界面反应由于提高了界面结合力而有助于复合材料的弹性模量的提高。通过对 SiCp/Al 的研究结果也认为，界面对载荷传递作用的发挥程度将严重影响复合材料弹性模量的大小。

（2）强度

由表 9.2-8 可以看出，复合材料的强度随增强体类型、含量以及基体合金类型、材料的热处理状态不同而不同。

基体的屈服强度与热处理状态是复合材料强度的重要影响因素。对比研究具有固溶强化效应的 Al－Mg 合金（5456）和可以时效强化的 Al－Cu－Mg 合金（2124）为基体的 SiCw/Al 复合材料的拉伸性能，发现基体合金的强度越低，其相应复合材料的强度提高幅度越大。但 2124 基体合金可通过热处理（T4、T6 或 T8）获得时效强化。因此，体积分数相同时，SiC/2124 比 SiC/5456 的强度更高。

图 9.2-1 说明 SiC 颗粒和晶须增强不同铝合金基复合材料所产生的强化效果与基体强度密切相关，强度低的基体对颗粒或晶须的增强效果明显。对 SiCw/Al 复合材料的研究也表明：基体强度越低，强化效果越明显，但是基体强度过低，不利于发挥晶须的强化作用。当铝合金的强度过高时，增强体颗粒的加入反而导致屈服强度下降，并解释为由于基体的强度高，复合材料在变形时增强体承受很高外载，早期在材料制备过程中受损伤的 SiC 颗粒易破断，导致材料的屈服强度下降和低应力断裂。

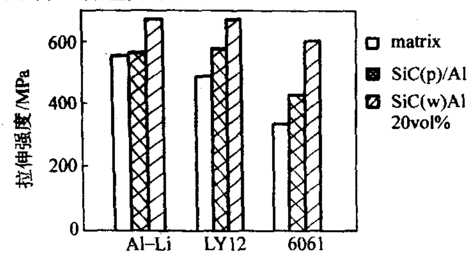


图 9.2-1 不同铝基复合材料的室温拉伸强度

相对于基体合金具有更高的耐热性是复合材料的又一重要特点。图 9.2-2 和图 9.2-3 分别为 40%（体积分数）AlNp/6061Al 复合材料和不同合金基复合材料的高温拉伸性能。由图 9.2-2 可见，40%（体积分数）AlNp/6061Al 复合材料具有与基体合金相同的规律，但具有更高的高温强度。由图 9.2-3 可见，复合材料所能使用的温度范围与基体合金种类有关。

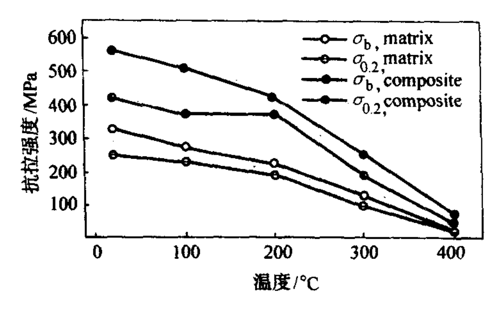


图 9.2-2 AlNp/6061Al 复合材料及基体合金的高温强度

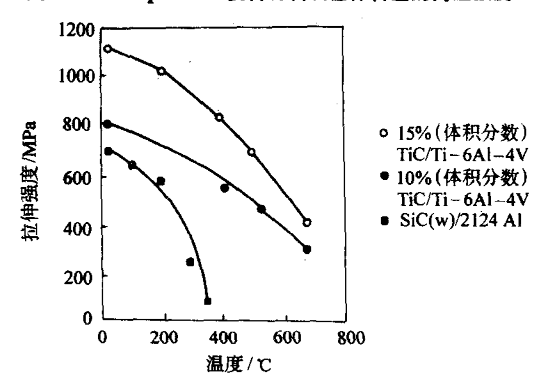


图 9.2-3 复合材料的拉伸强度与温度之间的关系曲线

从微观力学角度分析，颗粒增强复合材料的强度主要来源于 Orawan 强度、晶粒与亚结构强化、林位错强化、热处理强化、加工硬化、颗粒的复合强化等。复合材料的高强度并不是这些强化作用简单的叠加，而是这些因素相互之间协同作用的结果。

（3）导热性

传统的 Invar 和 Kovar 系列合金、Mo 合金、W 合金等由于电阻、热阻或密度较大的原因，都难以满足现代航空航天电子封装集成材料的要求。而目前大部分电子封装材料主要采用 Al_2O_3 陶瓷，SiC 陶瓷和 AlN 陶瓷，前两种材料的热导率较低且密度较高，后者成型较为困难。表 9.2-9 显示了部分传统材料和目前使用的电子封装材料的热导率和热膨胀性能。正是由于传统电子封装材料存在这样或那样的缺点，因此开发了一系列新型的热膨胀，高热导率复合材料。图 9.2-4 为 SiCp/Al 复合材料的热导率和线胀系数与 SiC 体积分数的关系，可见通过适当条件可以获得不同的热导率与线胀系数匹

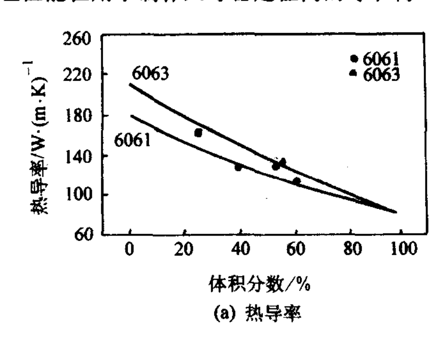
配，以满足不同的电子元器件的要求。AlN 导热性较好、线胀系数较低、无毒、价格可以接受，因此，AlNp/Al 复合材料很可能成为较有前途的电子封装器件的候选材料。

（4）热膨胀性能

表 9.2-10 列出 SiCp/Al 复合材料与常规材料的物理性能。复合材料的热膨胀性能、热传导率等性能明显占有优势。这使得复合材料的物理性能在用于制作尺寸稳定性高的零、构件时具有竞争力。图 9.2-4 中 SiCp/2024Al 复合材料线胀系数与 SiC 颗粒体积分数的关系也表明复合材料的线胀系数在一定范围可调，因此，SiCp/Al 复合材料在光学仪表和航空电子元件领域具有较好的应用前景。

表 9.2-9　部分材料的热导率和热膨胀性能

材料	AlN	BeO	Al_2O_3	W	SiC	Invar	Si	Mo	Kovar
线胀系数 $/10^{-6}K^{-1}$	4.7	6.7	8.3	4.5	3.8	0.4	4.1	5.0	5.9
热导率 $/W\cdot(m\cdot K)^{-1}$	250	250	20	174	70	11	13.5	140	17



(a) 热导率

(b) 热膨胀系数

图 9.2-4　SiCp/Al 性能与 SiC 体积分数的关系

表 9.2-10　SiCp/Al 复合材料与常规材料物理性能的比较

性能	A	B	420 不锈钢	电镀 Ni
线胀系数$/10^{-6}K^{-1}$	9.7	12.4	9.3	12.1
热导率 $/W\cdot(m\cdot K)^{-1}$	127	123	24.9	8.0
弹性模量 /GPa	145	117	200	2.0
密度 $/g\cdot cm^{-3}$	2.91	2.91	7.8	7.75

注：A 用于精密仪器的金属基复合材料，6061 - T6，40% SiCp（体积分数）；B 用于光学仪器的金属基复合材料，2124 - T6，30% SiCp（体积分数）。

（5）高温力学性能

表 9.2-11 给出了 SiCp/A356 复合材料的高温性能。由表中可见 SiC 颗粒体积分数增加，复合材料的高温性能提高，当体积百分数为 20%时，复合材料在 200℃左右的强度仍与铝基合金室温强度相当。

表 9.2-11　SiCp/ A356 复合材料高温性能

温度/℃	拉伸强度/MPa			
	0%①SiC	10%①SiC	15%①SiC	20%①SiC
22	262	303	331	352
149	165	255	283	296
204	103	221	248	248
260	76	131	145	152
316	28	69	76	76

① 体积分数。

（6）热挤压对复合材料性能的影响

经热挤压后复合材料内部颗粒分布更加均匀，性能得到进一步提高，并且变形量越大对改善复合材料的颗粒分布均匀性有利，研究铝基复合材料的超塑性的过程中发现，以热挤压或轧制作为超塑性变形的预处理工艺，使得复合材料的晶粒细化。

对颗粒增强铝基复合材料热挤压的研究表明，经热挤压后复合材料的密度显著提高，铸造缺陷大部分消除，同时使复合材料中产生很大压应力，这些因素将提高复合材料的常规力学性能；但热挤压往往导致两种效应，一方面，挤压变形会引入大量的位错，进而提高材料的屈服强度；另一方面，挤压后期的持续高温也将引起退火，原子在高温下的扩散系数增大，扩散激活能减小，扩散的能力较高，使得位错发生恢复而使密度降低；原子的热振动加剧，部分原子能够从非平衡位置恢复到平衡位置，晶格畸变因而得到缓解，使基体中的内应力降低，这一过程对提高复合材料的强度性能是不利的。热挤压的这两个过程是相互矛盾的，因此，在 2.25:1 的小挤压比下，后一效应起主导作用，复合材料的力学性能没有提高反而低于铸态；大挤压比 10:1 的条件下，前一效应起主导作用，热挤压复合材料的力学性能显著高于铸态。

2.2　SiCp/Mg 复合材料的性能

SiCp/Mg 复合材料的性能见表 9.2-12。由表 9.2-12 可见在同一温度下，随着增强颗粒的加入及其体积含量的增加，复合材料的屈服强度、拉伸强度、弹性模量都有所提高，伸长率则有所下降。但对于同一含量增强相而言，随着温度的升高，屈服强度、拉伸强度、弹性模量都有所降低，伸长率有所提高，说明温度对这种材料的性能有较大的影响。另外，对铸态复合材料进行压延，可使其力学性能大大提高，压延之所以能达到这种效果是由于经过压延陶瓷颗粒增强相在基体内分布更加均匀，消除了气孔、缩松等缺陷。SiCp/AZ91 复合材料的断裂主要表现为脆性断裂，颗粒聚集和团聚是断裂的主要原因。SiCp/Mg 复合材料还具有优良的耐磨性和耐腐蚀性，对 SiCp/AZ91 复合材料的磨粒磨损行为进行研究认为，随着 SiC 颗粒体积分数的增加，耐磨性提高，进行盐雾腐蚀测试，认为 SiC 颗粒含量在某一临界值以下腐蚀速率基本不变。

表 9.2-12　SiCp/Mg 复合材料不同温度的力学性能

材料	温度 /℃	$\sigma_{0.2}$/·MPa	σ_b/MPa	δ/%	E/GPa
15.1%SiCp/AZ91	21	207.9	235.9	1.1	53.9
19.6%SiCp/AZ91	21	212.1	231.0	0.7	57.4
25.4%SiCp/AZ91	21	231.7	245.0	0.7	65.1
25.4% SiCp/AZ91	177	159.6	176.4	1.5	56.0
25.4% SiCp/AZ91	260	53.2	68.6	3.6	—
20% SiCp/AZ91	25 + 压延	251.0	336.0	5.7	79.0

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

2.3 SiCp/Zn复合材料的性能

SiCp/Zn复合材料的性能见表9.2-13。由表9.2-13可见随着SiC颗粒体积分数的增加，SiCp/ZA27复合材料的弹性模量及硬度均有所提高，拉伸强度降低，这可能是因为ZA27基体塑性差所致，但是对于SiCp/ZA22复合材料而言拉伸强度却有一个峰值，可能是由于位错密度升高导致的结果。

表9.2-13 SiCp/Zn复合材料的性能

材料	σ_b/MPa	δ/%	E/GPa	HBS
10% SiCp/ZA27	396	0	92	121.0
20% SiCp/ZA27	330	0	110	159.0
5% SiCp/ZA22	485	3.6	96	101.0
10% SiCp/ZA22	518	2.8	105	116.5
20% SiCp/ZA22	480	0	131	121.6

研究SiC颗粒含量及粒度对SiCp/ZA27复合材料高温摩擦磨损性能的影响，发现随着粒子含量的增加，磨损量和摩擦因数呈线性减小，并且20 μm大小粒子是最佳选择，随着温度升高，其磨损机理从微切削磨损过渡到剥离磨损直至发生严重的粘着磨损。

2.4 SiC颗粒增强其他金属基复合材料

采用压嵌法将SiC颗粒压入气缸内表面，使缸套使用寿命由一般的2 000 h上升到约8 000 h。研究SiC颗粒增强钢基复合材料，发现SiC颗粒和基体结合紧密，无界面化学反应，当钢基体中Si含量为11.2%时，其耐磨性约为高铬铸铁的20倍。研究SiC颗粒增强钢基复合材料的耐磨性，发现干摩擦条件下，其耐磨性比基体提高2.5倍，磨损机理主要为粘着磨损；油润滑条件下提高了约18倍，以轻微犁削、块状剥落为主。用电沉积方法制备了SiC颗粒增强抗磨复合材料，发现复合材料的硬度最大可提高70%以上，耐磨性提高3倍以上。用常规粉末冶金工艺制备了SiC颗粒含量为5%~10%的SiCp/Fe复合材料，其拉伸强度约为230 MPa，冲击韧性约为75 kJ/m²，硬度约为130HBS，耐磨性可提高10~20倍。采用热等静压工艺制成SiCp/Cu复合材料，并发现SiC颗粒含量是影响材料线胀系数和热导率的重要因素，SiC颗粒越多，材料的线胀系数越低，导热性越好。

TiB_2-Cu基复合材料和TiB_2陶瓷材料的力学性能如表9.2-14所示。由表可见，由于金属Cu的加入，TiB_2-Cu基复合材料的致密度、弯曲强度和断裂韧性均大幅度提高。由于粘结剂Cu的熔点只有1 083℃，在燃烧合成过程中将发生熔化，此时熔融的Cu处于液相流动状态，在加压过程中能有效地填充已原位生成的TiB_2颗粒间缝隙，同时对TiB_2颗粒的重排提供润滑，因而Cu的加入明显改善了材料的致密化行为。

由于TiB_2-Cu基复合材料致密度的提高，因而材料的弯曲强度也相应的提高。另外，由于Cu的加入使TiB_2陶瓷颗粒细化，由位错塞积理论可知，晶粒越细，塞积的位错环数越多，促使相邻晶粒中的位错源起动所需的外加切应力越大，从而使材料的强度提高。

表9.2-14 TiB_2-Cu基复合材料的力学性能

材料	密度 /g·cm⁻³	致密度/%	硬度 HRA	弯曲强度 /MPa	断裂韧性 /MPa·m^1/2
TiB_2-Cu	5.417	96.1	76.5	583	8.32
TiB_2	4.13	91.4	82	424.8	4.71

纯铜及部分高铜合金因具备优良的导电和传热性能，在工业及军事领域得到了广泛的应用。但这类材料，强度普遍不高，在高温下抗变形能力较差，虽然可以通过合金化或冷加工提高它们的强度，但其导电性和耐热性却受到一定影响，不能满足现代工业及军事装备的需求，因此高强度、高导电性的耐热铜是材料研究的重要课题。高强度高导电性耐热铜研究的技术关键是如何解决铜材强度、导电性和耐热性之间的矛盾。近年来国内外研究结果表明，氧化物弥散强化铜基复合材料能有效解决这一矛盾。

内氧化工艺制备了铜基复合材料，其增强体Al_2O_3的质量分数为0.89%，其增强体比例与用机械合金化工艺的相当。两种复合材料经烧结、挤压和冷拔后的综合性能列于表9.2-15，复合材料加工率与强度的关系、复合材料硬度与退火温度的关系分别示于图9.2-5和图9.2-6。由图可见，用内氧化工艺制备的铜基复合材料的力学性能和耐热性能优于用机械合金化工艺制备的，压力加工工艺对两种复合材料的力学性能的影响是等效的。另外，冷加工工艺对复合材料导电性能的影响甚微，但机械合金化材料的导电性能明显优于内氧化工艺。

表9.2-15 Al_2O_3/Cu复合材料的力学及电学性能

工艺方法	质量分数 /%	试验温度 /℃	σ_b/MPa	$\sigma_{0.2}$/MPa	δ/%	HRB	相对电导率 (IACS) /%
机械合金化	0.9	25	405	400	6.5	60	84
		427	182	156	6	—	—
内氧化	0.89	25	565	545	12	85	78.83
		427	525	470	8	—	—

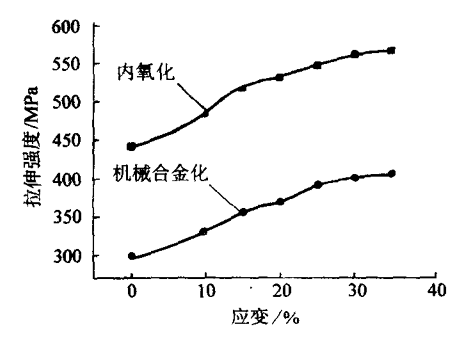


图9.2-5 复合材料加工率与强度的关系

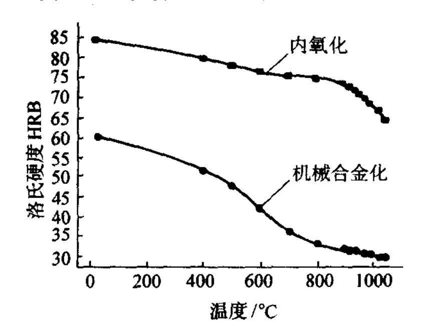


图9.2-6 复合材料硬度与退火温度的关系

3 晶须增强金属基复合材料

3.1 晶须增强铝基复合材料

（1）SiCw/Al复合材料的弹性模量

SiC 晶须的加人，可以明显提高复合材料的弹性模量和强度，表 9.2-16 给出了采用粉末冶金法制备的 SiCw/Al 复合材料的室温拉伸性能。

由表可以看出，SiCw/Al 复合材料的弹性模量受热处理影响较小，提高 SiC 的体积分数，可以获得更高的弹性模量，且晶须比颗粒对提高弹性模量的贡献要更大一些，晶须的体积分数 V_f 较低时，基体的屈服强度越高，复合材料的弹性模量增高的幅度更为明显；而 V_f 较高时，基体合金的屈服度越低，E 增高的比例越明显。晶须体积分数为 8% ~ 20%时，SiCw/Al 复合材料的弹性模量为 88 ~ 130 GPa，与基体铝合金比，提高了 30% ~ 70%。经过挤压变形处理的 SiCw/Al 复合材料，其纵向弹性模量会进一步提高，而横向弹性模量则有所下降。SiCw/Al 复合材料的压缩弹性模量与拉伸弹性模量是相同的。

此外，在实验测试方面，因 SiCw/Al 复合材料的比例极限较低，与铝合金相近；松弛位错与残余应力以及试样的对中性等对应力 - 应变曲线的起始部分影响较大，这些给试验测试精度带来较大影响，有关报道值有 101.3、107.6、119.7 及 121.7 等几种。认为一种可行的方法为在常规拉伸试验中进行周期性卸载，由卸载曲线来测定复合材料的 E_c，实验中发现由卸载曲线测得的结果重复性很好，且卸载应变的大小对结果的影响较少。由于卸载曲线可以人为地延长曲线的线性部分，因此可以提高 E_c 的测试精度。

表 9.2-16 SiCw/Al 复合材料的拉伸性能

材料	热处理工艺	E/GPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	σ_b /MPa	δ/%	n
PM5456	淬火	71	259	433	23	0.01
8Vol%SiCw/5456	淬火	88	275	503	7	0.05
20Vol%SiCw/5456	淬火	119	380	635	2	0.13
8Vol%SiCp/5456	淬火	81	253	459	15	0.07
20Vol%SiCp/5456	淬火	106	324	552	7	0.11
PM2124	T4	73	414	587	18	0.02
PM2124	T6	69	400	566	17	0.01
PM2124	T8	72	428	587	23	0.01
PM2124	退火	75	110	214	19	0.10
8Vol%SiC_w/2124	T4	97	407	669	9	0.01
8Vol%SiC_w/2124	T6	95	393	642	8	0.09
8Vol%SiC_w/2124	T8	94	511	662	9	0.02
8Vol%SiC_w/2124	退火	90	145	324	10	0.25
20Vol%SiC_w/2124	T4	130	497	890	3	0.12
20Vol%SiC_w/2124	T6	128	497	880	2	0.14
20Vol%SiC_w/2124	T8	128	718	897	3	0.04
20Vol%SiC_w/2124	退火	128	221	504	2	0.40
8Vol%SiCp/2124	T4	91	368	—	—	—
8Vol%SiC_p/2124	T8	87	475	—	—	—
20Vol%SiC_p/2124	T4	110	435	—	—	—
20Vol%SiC_p/2124	T8	110	573	—	—	—

(2) SiCw/Al 复合材料的强度

SiCw/Al 复合材料的强度与晶须体积分数、晶须排列与分布、界面状态、基本合金种类以及热处理状态等因素有关。虽然 SiCw/Al 复合材料的比例极限与铝合金相近甚至要低于铝合金的比例极限，但其屈服与拉伸强度要远高于相应的铝合金。

基体的屈服强度与热处理状态是 SiCw/Al 复合材料强度的重要影响因素，研究具有固溶强化效应的 Al - Mg 合金 (5466) 和可时效强化的 Al - Cu - Mg 合金 (2124) 为基本的 SiCw/Al 复合材料的拉伸性能，发现基体合金的强度越低，其相应复合材料的强度提高幅度更大。但 2124 基本合金可通过热处理 (T4、T6 或 T8) 获得时效强化，因此 V_f 相同时，SiCw/2124 比 SiCw/5456 的强度要更高一些。复合材料的热处理状态也是其强度的主要影响因素，研究发现 SiCw/2124 复合材料经退火、T4 (室温时效)、T8 (145℃时效10 h) 及 T6 (160℃时效 10 h 或 190℃时效 16 h) 四种热处理后，其屈服强度以 T8 处理最高，其次依次为 T4、T6 及退火处理的材料。对于 20Vol%SiCw/2124 复合材料，T8 处理后的复合材料屈服强度高出经退火处理的复合材料的屈服强度近 500 MPa (参见表 9.2-16)。此外，基体合金的欠时效比峰时效更能明显提高复合材料的屈服强度，而其断裂强度值相近。一方面说明了复合材料中基本的热处理状态对其低应变区的强度 (比例极限，屈服强度) 的影响更为突出；另一方面说明除了沉淀强化以外，还存在其他强化因素 (如松弛位错带来的强化，位错林硬化等)。

研究发现铝合金的强度过高时，增强体 SiC 的加入反而导致复合材料屈服强度的下降。其解释为由于基体的强度高，复合材料在变形时，增强体承受很高外载，早期在材料制备过程中受损伤的 SiC 粒子容易破断，导致材料的屈服强度下降和低应力断裂。

晶须的体积分数是 SiCw/Al 复合材料强度的另一种重要影响因素，SiC 晶须的体积分数增高，一方面使材料的比例极限略有提高，另一方面因晶须间距减少，源短化应力 (source - shorting stress) 增强，材料具有更高的加工硬化率，因而可以较大程度提高复合材料的屈服与断裂强度。研究发现只要复合材料上有足够的塑性实现其最大强度值，SiCw/Al 复合材料的强度随 SiC 晶须体积分数升高而增高，当体积分数为 30% ~ 40%时，由于基体没有足够的塑性来传播很高的局部内应力，复合材料在达到稳定的塑性流变与正常的断裂强度之前便可能产生断裂，因而实际强度的增高幅度反而可能减少。

晶须的取向也是复合材料强度的影响因素之一，经过挤压处理的 SiCw/Al 复合材料，其纵向断裂强度会进一步升高，而横向断裂强度则有所下降，纵向断裂度比横向断裂强度约高出 20%。但 SiC 晶须的取向对 SiCw/Al 复合材料的屈服强度影响并不明显。

SiCw - Al 界面状况也直接影响到 SiCw/Al 复合材料的强度，研究 SiCw/2124 复合材料界面的析出相对拉伸性能的影响，认为过时效处理 (基体的硬度与欠时效处理下相同) 使断裂强度与应变下降。他们解释为界面处的析出物 s 相使晶须实际承受的载荷增大，晶须易断裂，导致材料的断裂强度与应变下降。

有关 SiCw/Al 复合材料的强度理论研究较多，最简单的为混合定则，但其理论值与实际强度值差异很大，主要原因为混合定律并未考虑进诸如增强体形状、空间分布等组织有关的因素。此外，对于 SiCw/Al 复合材料，混合定律的等应变假设也不成立，由此模型预报的流变应力与弹性模量通常是正确值的上限。

(3) 断裂韧性

关于 SiC 晶须或颗粒增强铝基复合材料断裂行为的研究涉及的断裂形式有拉伸断裂、压缩断裂、弯曲断裂、疲劳断裂、蠕变、应力腐蚀断裂等诸种，其中有关拉伸断裂、疲劳断裂的研究占绝大部分，而后者的内容又为复合材料疲劳研

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

究的重点。因此，本节有关 SiCw/Al 复合材料断裂行为的综述主要以拉伸断裂的内容为主。

1) SiCw/Al 复合材料的断裂特征　断裂应变小、断裂韧性低是 SiCw/Al 复合材料断裂的显著特征，也是目前限制该种材料推广应用的主要障碍。SiCw/Al 复合材料的断裂在宏观上表现为脆性断裂，而微观上则表现出韧窝塑性断裂的特征。从材料本身的角度来看，断裂问题涉及到 SiCw/Al 复合材料的制备方法、热处理、基体合金的性质、晶须的几何特征［长径比和空间特征（分布与取向）］、SiCw－Al 界面状态等许多问题。这些问题与复合材料中裂纹的萌生与扩展过程相互关联；从外在条件看，材料的断裂过程与试验温度和加载方式密切相关。关于 SiCw/Al 复合材料断裂过程的研究可以通过观察断口或者检测材料变形和断裂时的声发射信号等方法来分析断裂发生的过程。更为直接的方法是在扫描电镜、透射电镜下原位观察复合材料的变形、断裂过程。

研究表明，SiCw/Al 复合材料常规拉伸断口具有比较典型的宏观性断裂特征。在断口上可以看到少量面覆盖有基体铝的晶须拔出，高倍下可以发现有许多铝的韧窝，表明断口附近有相当大的局部塑性变形。有时还可以发现少量的尖角多边形或长方形的金属间化合物以及破碎的夹杂物（尤其对 PM SiCw/Al 复合材料）。在高速拉伸时断口表面，几乎看不见拔出的晶须，但可发现纵向裂纹。这些纵向裂纹是高速扩展裂纹“分叉”（Bifurcation）或“拐弯”（Kinking）的结果，表明附近的基体可能产生大范围的屈服和撕裂。对 SiCw/2124Al 和 SiCw/2024Al 复合材料低温拉伸断口（－100℃、－190℃）的分析结果表明，低温断口特征常温类似。SiC 晶须对铝合金的低温沿晶断裂具有显著的抑制作用。

对拉伸断口表面裂纹扩展途径的分析，尤其是对 SiCw/Al 复合材料拉伸断裂过程原位动态观察的结果表明，复合材料的拉伸断裂受裂纹萌生过程控制。

2) SiCw/Al 复合材料的断裂应变与断裂韧性　SiCw/Al 复合材料通常具有较低的塑性。表 9.2-17 给出了以不同铝合金为基体的复合材料的拉伸断裂应变，可见对于晶须体积分数 V_f 为 15%～30% 的 SiCw/Al 复合材料，其最大断裂应变 ε_b 只有 3%左右，并且基体合金的种类和增强体含量的变化（上述 V_f 范围内）对 ε_b 的影响不大。一般来说塑性好的基体和有利于提高基体塑性的热处理可以少量提高复合材料的 ε_b。另外，经过挤压的 SiCw/Al 复合材料纵向塑性有所改善。虽然有常温下 SiCw/Al 复合材料的断裂应变较低，然而在某些特殊的条件下这种材料却可以发生大量的塑性变形。试验表明该种材料的工艺塑性非常好，在较高温度下如果变形速度足够慢，可以进行大挤压比的热挤压变形、交叉轧制甚至超塑性变形。

研究表明，SiCw/Al 复合材料的断裂韧性明显低于相应的基体合金。铝合金的断裂韧性一般为 25～75 MPa·m$^{1/2}$，而 SiCw/Al 复合材料的断裂韧性只有7～25 MPa·m$^{1/2}$。造成该种复合材料断裂韧性低的根本原因一般认为是由于脆性增强体加入后，材料的变形不均匀，微裂纹孔洞以各种方式过早萌生，并急剧扩展导致材料早期失效断裂。

SiCw/Al 复合材料断裂韧性较低是由于晶须端部基体的过早开裂造成，晶须端部的应力集中和强烈的局部塑性变形，导致孔洞在较低的宏观应力下形成和扩展。假定晶须为刚体，基体为弹性黏塑性体的基础上经过有限元分析给出了拉伸变下晶须端部界面孔洞产生的力学条件，并指出孔洞的大小、形状、位置与界面强度、基体的性能及晶须的几何特性密切相关，高强度的界面结合抑制孔洞在晶须中部的产生。SiC 粒子分布的不均匀性导致某些粒子断裂而过早萌生的裂纹是 SiCw/Al 复合材料低拉伸韧性的主要原因。有的研究认为粗大杂质相的破碎是造成 SiCw/2124Al 复合材料断裂韧性低的原因。

表 9.2-17　SiCw/Al 复合材料室温拉伸的断裂应变

材料	晶须含量（体积分数）/%	制备方法	状态	断裂应变/%
SiCw/1100Al	20	SQ	—	4
	28	PM	—	4
	28	SQ	—	3.7
SiCw/6061Al	15	PM	T6	3.6
	17	SQ	T6	3.5
	18	PM	T6	2.8
	20	PM	T6	2.3
	20	PM	T6	2.2
	20	SQ + EXTR	T6	3.5
	22	SQ	T6	2.85
	25	PM	T6	1.9
	30	PM	T6	1.5～1.8
SiCw/2024Al	20	PM	T6	2.0～2.5
	20	PM	T6	2.4
SiCw/2124Al	20	PM	T4	3
	20	PM	T6	2
	20	PM	T8	3
	15	PM	T6	3.7
	20	PM	T6	3.0
	13.2	PM	T6	4.0
	30	PM	T6	1.4～1.8
SiCw/7075Al	17.5	PM	T6	2.8
	20	PM	T6	3.4
	30	PM	T6	1.2～1.5
SiCw/5456Al	20	PM	Quenched	2

目前对 SiCw/Al 复合材料断裂韧性的测定还没有标准化，其中一个主要的原因是预制裂纹的加工比较困难，而产生疲劳裂纹的门槛值 K_{th} 较高，裂纹萌生后又迅速扩展难以控制。很多研究参考金属材料的标准如 ASTM399 平面断裂韧性的测试方法及 ASTM813J 积分的测量方法，测试中大都采用紧凑拉伸试样，在试样加工时通过计算机控制缺口试样底部的曲率半径来解决预制裂纹的加工问题。根据 SiC/Al 复合材料的性质，许多工作研究测试复合材料裂纹萌生断裂韧性，也有人研究裂纹长大过程中复合材料的断裂韧性，但主要是针对颗粒增强的复合材料。

SiCw/Al 复合材料的断裂韧性受到晶须体积分数及分散程度、基体合金的种类及其微观结构、SiCw－Al 界面性质、时效处理工艺等因素的影响。试验表明，提高晶须的体积分数、晶须分散不均匀、增大 SiC 粒子的尺寸、界面产生析出物或结合强度过高、基体合金的韧性差均可导致复合材料断裂韧性的降低。表 9.2-18 给出了热处理工艺对 20% SiC/6061Al 复合材料断裂韧性的影响。可见这种处理条件下，复合材料的断裂韧性只有基体合金的 50%左右。对 SiCp/Al 复合材料的研究结果表明，过时效状态下的断裂韧性低于欠时效状态。此外还发现，从－136℃到 190℃ SiCp/Al 复合材料的断裂韧性基本保持恒定。

综上所述，应通过控制 SiC 晶须的分布、改善基体的韧性、净化基体以及热加工等手段提高 SiCw/Al 复合材料的断裂韧性。

表 9.2-18 热处理工艺对 SiCw/6061Al 复合材料断裂韧性的影响

材料	状态	断裂韧性 K_{IC} /MPa·m$^{1/2}$	备注
SiCw/6061Al	制造态	19.5	测试前不进行任何热处理
	T6	23.4	527℃固溶 1h 水淬、177℃时效 8 h
	真空除气	18.9	500℃真空中保温 48 h
	真空除气 + T6	22.4	先真空除气然后 T6 处理
6061Al	T6	36.8	527℃固溶 1 h 水淬、177℃时效 8 h

3.2 晶须增强镁基复合材料的性能

表 9.2-19 为采用不同粘结剂的压铸态 SiCw/AZ91 镁基复合材料的拉伸性能。与基体合金 AZ91 相比，SiCw/AZ91 的屈服强度、拉伸强度和弹性模量均大大提高，而伸长率下降。粘结剂对 SiCw/AZ91 镁基复合材料的性能有显著影响，在采用不同粘结剂的 SiCw/AZ91 复合材料中，采用酸性磷酸铝粘结剂的复合材料具有最高的屈服强度、拉伸强度和伸长率，采用硅胶粘结剂的复合材料的性能较差，不采用任何粘结剂的 SiCw/AZ91 复合材料的性能也较低。

图 9.2-7 为采用硅胶粘结剂与采用酸性磷酸铝粘结剂的 SiCw/AZ91 镁基复合材料中，复合材料铸锭不同部位沿压铸方向的拉伸强度。在采用硅胶粘结剂的复合材料中，不仅拉伸强度较低，而且强度的分散性较大，复合材料靠近表面部分的强度要高于心部强度。而采用酸性磷酸铝粘结剂的复合材料的强度分布比较均匀，虽然边界部的强度稍高。

表 9.2-19 采用不同粘结剂的 SiCw/AZ91 镁基复合材料的拉伸性能

材料	V_f/%	$\sigma_{0.2}$/MPa	σ_b/MPa	伸长率 /%	E/GPa
AZ91	0	102	205	6.00	46
SiCw/AZ91（酸性磷酸铝粘结剂）	21	240	370	1.12	86
SiCw/AZ91（硅胶粘结剂）	21	236	332	0.82	80
SiCw/AZ91	22	223	325	1.08	81

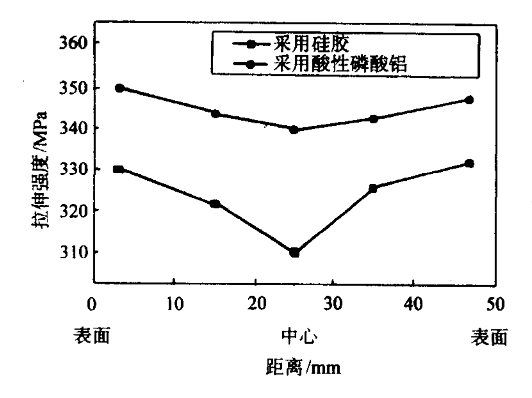


图 9.2-7 采用不同粘结剂的 SiCw/AZ91 镁基复合材料铸锭不同部位的拉伸强度

表 9.2-20 为采用酸性磷酸铝粘结剂的 SiCw/AZ91 复合材料与 SiCw/6061Al 复合材料性能的比较，采用流体静力法测得 SiCw/AZ91 复合材料的密度为 2.08 g/cm^3，仅为 SiCw/6061Al 复合材料密度的 74%，虽然其强度、弹性模量比 SiCw/6061Al 低，但其比弹性模量比 SiCw/6061Al 高，比强度也与之相当。

表 9.2-20 SiCw/AZ91 与 SiCw/6061Al 复合材料的拉伸性能

材料	V_f /%	ρ/g·cm^{-3}	E /GPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	σ_b /MPa	(E/ρ) /10^3m	(σ/ρ) /10^3m	伸长率 /%
SiCw/AZ91（酸性磷酸铝粘结剂）	20	2.08	86	240	370	4.19	17.8	1.1
SiCw/6061Al	20	2.80	110	300	500	3.83	17.9	2.5

大量的研究表明，对 AZ91 镁合金，其最佳的人工时效温度为 175℃，对镁合金和 SiCw/AZ91 复合材料进行了 175℃时效处理，图 9.2-8 是 AZ91 镁合金和采用酸性磷酸铝粘结剂的 SiCw/AZ91 镁基复合材料在 175℃时效的时效硬化曲线。从图 9.2-8 可以看出，在相同的时效条件下，由于碳化硅晶须的加入，复合材料的硬度大大高于基体合金。基体合金和复合材料一样都存在峰时效，峰时效硬度达到后，发生过时效软化。从图 9.2-8 还可以发现，复合材料的峰时效比基体合金提前达到，基体合金在 175℃时效 75 h 达到时效峰值，而复合材料在 175℃时效 40 h 就达到峰时效，这与碳化硅晶须和镁合金的线胀系数不同，导致固溶处理后的淬火过程中向基体合金中引入一定的热残余应力和大量的位错有关。

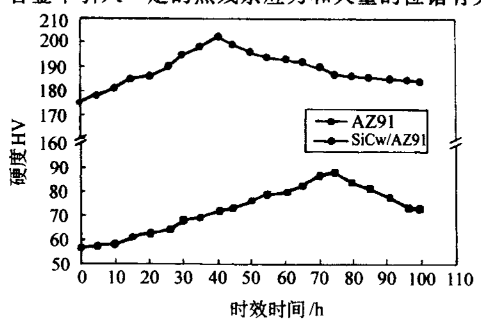


图 9.2-8 AZ91 镁合金及 SiCw/AZ91 镁基复合材料在 175℃下的时效硬化曲线

表 9.2-21 是 SiCw/AZ91 镁基复合材料在不同热处理状态下的拉伸性能。固溶处理明显提高了复合材料的断裂应变量；峰时效处理（T6）显著提高了 SiCw/AZ91 复合材料的强度，但是其断裂应变显著降低，这与复合材料的时效析出有关。峰时效时，SiCw/AZ91 镁基复合材料中存在两种时效析出相：晶体内的片层状析出相以及 SiCw-AZ91 界面处的胞状析出相，这两种析出相均为 $Mg_{17}Al_{12}$。

表 9.2-21 SiCw/AZ91 在不同热处理状态下的拉伸性能

性能条件	HV	$\sigma_{0.2}$ /MPa	σ_b /MPa	E /GPa	伸长率 /%
铸态	178	240	370	86	1.12
淬火态	175	220	355	85	1.40
T6（175℃，40 h）	202	—	398	92	0.62

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

4 短纤维增强金属基复合材料

20世纪80年代初，日本Toyota公司和Art Metal公司利用挤压铸造技术制备了氧化铝短纤维局部增强AC8A铝活塞，使活塞环槽区的耐磨性能明显改善；AC8A铝合金用$V_f=5\%\sim7\%$的氧化铝短纤维增强后，其耐磨性比高镍奥氏体铸铁高70%。

4.1 常温拉伸强度

表9.2-22为锌合金与锌基复合材料的拉伸强度。由表可以看出，复合材料的常温拉伸强度比基体合金略有下降。原因之一是这些纤维不同程度地存在某种缺陷并含有相当数量杂质，降低了载荷的传递能力，从而使复合材料的强度有所下降。另一原因是在常温下纤维-基体界面强度要低于基体材料的强度。外界载荷由基体通过界面均匀地分配到各个纤维上比较困难，纤维的增强作用得不到发挥，而此时，由于界面的脆弱，裂纹首先在该处发生，形成大量的缺陷使材料强度降低。

表9.2-22 锌合金与锌基复合材料的拉伸强度

试样	ZA27	ZA4-3	Al_2O_3/ZA27	Al_2O_3/ZA4-3
拉伸强度/MPa	319	272.6	281.14	290.8

4.2 压缩强度

锌合金与锌基复合材料的压缩强度见表9.2-23。如表所示，在基体合金中加入短纤维增强材料能大大提高压缩强度，这是由于Al_2O_3纤维有高的硬度、刚性和模量，使其抗变形能力大大提高。

表9.2-23 锌合金与锌基复合材料的压缩强度

试样	ZA27	ZA4-3	Al_2O_3/ZA27	Al_2O_3/ZA4-3
压缩强度/MPa	453.6	443.6	639.2	604.6

4.3 硬度

锌合金与锌基复合材料的的硬度见图9.2-9。由图可以看出，随着温度升高，复合材料和基体的硬度均降低，这是由于在高温下，金属内部结构发生改变，产生蠕变和松弛，导致高温硬度的下降。但在同一温度下，复合材料硬度明显高于基体合金，这是因为在较软的ZA合金中均匀分布着高硬度、高模量和高强度的Al_2O_3纤维，使其抗变形和破裂的能力得到提高。

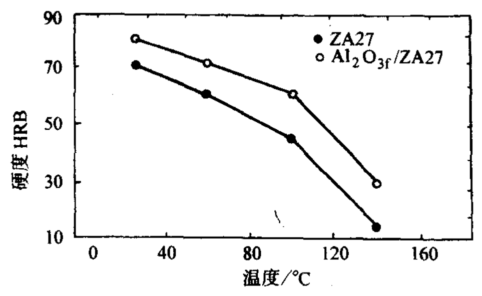


图9.2-9 ZA合金与Al_2O_{3f}/ZA27复合材料硬度的比较

4.4 线胀系数

锌合金与锌基复合材料的线胀系数列于表9.2-24。由表可见，向金属基体中加入线胀系数较小的短纤维可以降低材料的线胀系数。这是因为复合材料的界面结合，尽管相对较弱，但仍足够在基体中起较强的约束作用，明显降低了微观应力。因此，用ZA基复合材料做模具，模具尺寸受温度影响较小，可使零件的尺寸精确、稳定。

表9.2-24 ZA27与Al_2O_3/ZA27线胀系数

试样	T_0-150℃		T_0-250℃		T_0-350℃	
	$\frac{\Delta L}{L}/10^{-3}$	$\alpha/10^{-6}K^{-1}$	$\frac{\Delta L}{L}/10^{-3}$	$\alpha/10^{-6}K^{-1}$	$\frac{\Delta L}{L}/10^{-3}$	$\alpha/10^{-6}K^{-1}$
ZA27	4 800	48	7 400	49.34	11 000	44
Al_2O_3/ZA27	2 200	20	4 800	22.86	7 800	25.16

4.5 镁基复合材料高温性能

未增强镁合金的性能在100~150℃以上便显著降低。加入增强体可显著改进基体合金的高温性能。

复合材料的高温性能与基体合金的种类有关。对压铸20%Saffil Al_2O_3短纤维增强CP-Mg、AZ91和QE22镁基复合材料，基体合金对镁基复合材料的高温性能有显著影响，如图9.2-10所示。高于150℃时，CP-Mg复合材料强度显著降低，与未增强基体合金相似。Al_2O_3短纤维增强AZ91复合材料直到150℃仍有较高的强度，超过150℃，强度迅速降低，300℃左右复合材料与未增强合金的强度趋于一致。AZ91和QE22基复合材料比未增强的基体合金的耐高温温度提高了约50℃，QE22复合材料在200℃时仍具有较高的强度。在200℃以上，纤维含量对复合材料的拉伸性能影响较小。基体合金的断裂应变随温度的增加迅速增加，200℃时达到12%，而复合材料的断裂应变直到300℃仍较低，200℃时仅为3%。

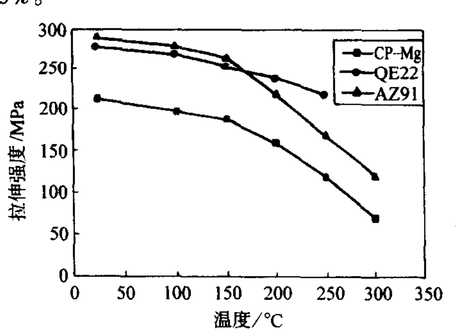


图9.2-10 Al_2O_3纤维增强不同镁基复合材料的拉伸强度与温度的关系

5 长纤维增强金属基复合材料

连续纤维增强铜基复合材料不仅具有高比强度、高比刚度，而且具有优良的导电导热、减摩耐磨性能，是现代航空、航天及武器装备等高性能结构件的候选材料，也是结构和功能兼备的高技术材料。纤维增强金属基复合材料具有如下特点：①比强度高，比刚度大；②良好的高温性能；③良好的导热导电性和电磁感应屏蔽性；④在纤维方向上线膨胀系数小；⑤良好的抗疲劳性能；⑥不吸湿和不放气；⑦剪切强度和层间拉伸强度较低。

5.1 碳纤维增强铝基复合材料

碳纤维增强铝复合材料是金属基复合材料中研究较多、应用较广的一种复合材料。由于它具有密度小，比强度、比模量高，导电、导热性好，高温强度及高温下尺寸稳定性好等优点，在许多领域特别是航天航空领域得到广泛应用。如用碳纤维-铝复合材料制造电缆、活塞、螺旋桨、叶片及火

箭、卫星、飞机上的各种部件等。

表 9.2-25 为碳纤维增强铝基复合材料力学性能，该复合材料具有高强度和高模量，其密度小于铝合金，模量却比铝合金高 2～4 倍，因此用复合材料制成的构件具有重量轻、刚性好、可用最小的壁厚做成结构稳定的构件，提高设备容量和装载能力，可用于航天飞机、人造卫星、高性能飞机等方面。

表 9.2-25　碳纤维增强铝基复合材料力学性能

纤维	基体	纤维含量 V_f/%	密度 /g·cm^{-3}	拉伸强度 /MPa	模量 /GPa
碳纤维 T50	201 铝合金	30	2.38	633	169
碳纤维 T300	201 铝合金	40	2.32	1 050	148
沥青碳纤维	6061 铝合金	41	2.44	633	320
碳纤维 HT	5056 铝合金	35	2.34	800	120
碳纤维 HM	5056 铝合金	35	2.38	600	170

图 9.2-11 是复合材料与铝合金的高温性能。在复合材料中纤维是主要承载体，纤维在高温下仍保持很高的强度和模量，因此纤维增强金属基复合材料的强度和模量能保持到较高温度，这对航天航空构件、发动机零件等十分有利。

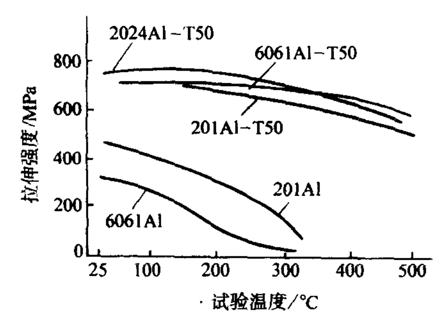


图 9.2-11　铝合金与铝基复合材料的高温性能

5.2　碳纤维增强银基复合材料

电触头材料要求具有良好的导电性，抗熔焊与耐磨损（电磨损、机械磨损）等性能。这类材料主要是以银作基体的复合材料。通常采用粉末冶金法把具备良好导电性、化学稳定性的组成（银）与高熔点、抗磨的组成配制并经烧结而成。如银-石墨、银-钨、银-氧化锌等都是常用的触头材料。

碳纤维不仅强度与弹性模量高，并且具备一定的导电导热性。采用碳纤维作为触头材料的一个增强组成，通过正确选用复合工艺，同时提高触头的电性能与力学性能，使用寿命可大大延长。

表 9.2-26 为银触头材料的物理性能。银-碳纤维 3 其含银量与银-石墨 5 相等。在电阻率相同情况下，硬度却高得多。与银-氧化锌相比，两者硬度相等，但银-碳纤维 3 电阻率却较小。表 9.2-27 为银-碳纤维 3 与银-石墨 5 的电寿命试验结果，配对的动触头都采用银-氧化锌，从表中可见，银-碳纤维 3 的电磨损远小于银-石墨 5。

表 9.2-26　银触头材料的物理性能

续表 9.2-26

名称	牌号	密度 /g·cm^{-3}	硬度 HV	电阻率 /μΩ·cm	备注
银-碳纤维 3	$CAgCF_3$	8.98	80～84	2.51	—
银-碳纤维 5	$CAgCF_5$	8.24	72～80	2.83	—
银-碳纤维 7	$CAgCF_7$	7.82	65～75	3.28	—
银-石磨 5P	$CAgC_5$	8.6	25～40	3.2	普通型
银-石磨 5Q	$CAgC_5Q$	8.6	30～35	2.4	挤压型
银-氧化锌	Ag－ZnO	9.6	83～100	3.8	—

5.3　碳纤维增强铜基复合材料

碳纤维-铜复合材料由于既有铜的良导电、导热性能，又有碳纤维的自润滑、抗磨、低的线胀系数等特点，从而应用于滑动电触头材料、电刷、电力半导体支撑电极、集成电路散热板等方面。例如集成电路装置的绝热板（Al_2O_3）里面固定着散热板，一般用高传导材料制造（银、铜），但其与绝热板的线胀系数差别大，易弯曲，使绝热板断裂。可通过调节碳纤维含量、分布方式，使碳纤维-铜复合材料的线胀系数接近 Al_2O_3，制成绝热板就不易断裂。图 9.2-12 为碳纤维-铜复合材料线胀系数随纤维含量、分布方式的变化情况，可见复合材料线胀系数可在较大范围内调节。

表 9.2-27　银触头材料电磨损性能

触头材料		通断试验/次数	磨损量/g	备注
动触头	银－氧化锌	2 700	—	—
静触头	银－石墨 5P		静触头磨光	普通型
动触头	银－氧化锌	12 000	—	—
静触头	银－石墨 5Q		0.09	挤压型
动触头	银－氧化锌	12 000	—	—
静触头	银－碳纤维 3		0.011	—

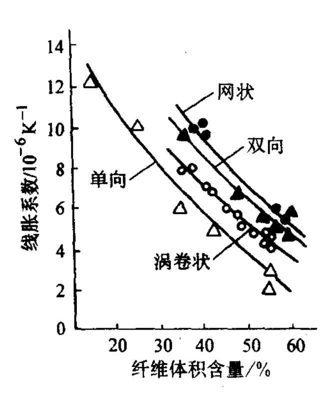


图 9.2-12　CF－Cu 复合材料热膨胀系数

表 9.2-28 为实验条件下沉积 8 h 所获得纤维/Cu 基复合材料的拉伸强度及相关文献报道的数据。对 Cu_f/Cu 复合材料，如果进一步提高 Cu 纤维的含量将会有更多的 Cu 纤维桥接、拔出现象，有利于强度的提高；对于 C_f/Cu 复合材料，其致密度较高，且玻璃纤维与镀层及基体之间有良好的匹配，因而具有较高的拉伸强度。如果进一步优化沉积条件提高其致密度，将使强度进一步提高。而相关的研究表明，电化学沉积后的 C_f/Cu 复合材料在一定温度（600～700℃）热压后其拉伸强度提高到 600～680 MPa，因为高温下热压可使复合材料进一步致密化，消除针孔、微裂纹等缺陷。

表 9.2-28 纤维增强铜基复合材料的拉伸强度

复合材料	ρ/ %	V_f/%	σ_b/MPa
Cu_f/Cu	95	30	432
C_f/Cu	97	45	455
C_f/Cu	98.5	60	581
C_f/Cu	>95	32（55）	410（490）
C_f/Cu	>95	55	630～680

碳纤维－铜复合材料另一应用实例是滑块，电车导电弓架上的滑块是电车及电气机车上的易损件，早期采用金属滑块，目前采用碳滑块，但都有不足之处。采用碳纤维－铜复合材料后，使接触电阻减小，避免过热，同时提高强度及过载电流，并有优良润滑及耐磨性。

5.4 碳纤维增强铅基复合材料

金属铅具有密度大、抗辐照、耐强酸腐蚀等特性，有比较广泛的用途，如工业中的铅酸蓄电池。但铅的力学性能偏低(纯铅 1＝25 MPa)，在应用上受到限制，有时不得不加大尺寸、增加重量，浪费了很多材料。自从纤维强化复合材料出现以来，引起人们的注意，如碳纤维的强度是纯铅的 100 倍，而密度只有铅的 1/7，采用碳纤维增强纯铅可充分发挥碳纤维的强化作用。如采用碳纤维－铅复合材料制造蓄电池的板栅，其拉伸强度比普通板栅提高 1.5 倍，重量减轻 35%以上，容量增加 15%，提高了蓄电池的性能。

5.5 钛基复合材料

最近，欧洲的一些科技工作者已经研究了连续 SiC 纤维钛合金基体涂层，发展了用于制备 SiC 纤维基体合金涂层的等离子喷涂装置。他们在试验中选择的是 Ti－6Al－4V 合金。正在发展一种磁喷射系统是用于制备 SiC 纤维的 IMI834 基体合金涂层。他们发现，在 700℃时，界面反应区有非常小的生长，以及 SiC 纤维原始的 C 涂层厚度测量不到什么变化，如图 9.2-13 所示。该复合材料在 700℃下经过大于 900 h 处理，其强度保持不变。

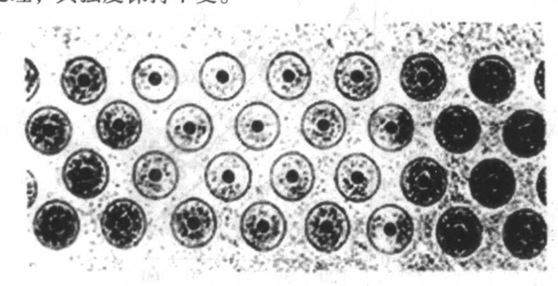


图 9.2-13 IMI－834 合金喷涂的 SiC 纤维复合材料叶片断裂面

在过去的几年里，Ti－24Al－23Nb/SCS－6SiC 复合材料体系是深入研究的重点。这种复合材料发展的原因在于，增强的机械强度、优化的微观组织和可接受的断裂韧性，以及增加的热疲劳响应和优于近 α 合金的抗氧化能力。Dudek 现在也正在用磁喷射体系研究 Ti－24Al－23Nb/SCS－6SiC。

5.6 金属间化合物

至今，在纤维增强金属间化合物基复合材料中，仅粉末布法制造工艺较为成熟，这里仅以此法生产的钛铝金属间化合物基复合材料为例分析其力学性能。

不同温度下 SiC 纤维、Ti_3Al－Nb 基体、SiC/Ti_3Al－Nb 及用混合法则计算的 SiC/Ti_3Al－Nb 的强度值如图 9.2-14 所示，在所讨论的温度范围内 SiC/Ti_3Al－Nb 复合材料强度值均大于 SiC/Ti_3Al－Nb 的强度值。同时复合材料强度的实测值低于混合法则的计算值。

利用粉末布法、箔叠法和等离子喷涂法制造的 SiC/Ti－24Al－11Nb 复合材料的拉伸强度与温度的关系如图 9.2-15 所示。从图中可看出，SiC/Ti－24Al－11Nb 的抗拉强度 σ_u 是随温度的增加而直线下降，σ_u 对纤维强度的依赖性很大，复合材料实测 σ_u 是混合法则计算值的 77%，σ_u 实测值低于计算值的原因并不是由于在复合材料制造过程中纤维强度的降低，而可能是因为在复合材料制造过程中，侵蚀后的纤维强度为其原始强度的 96%。目前，还不能很好地解释为什么 SiC/Ti－24Al－11Nb 复合材料的强度值低于混合法则的计算值。

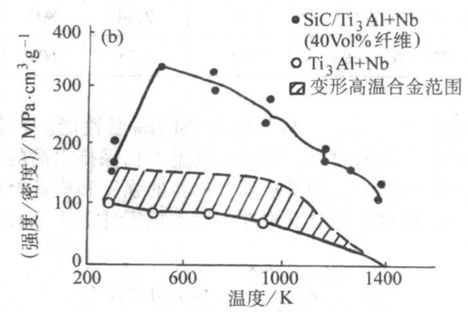


图 9.2-14 SiC、Ti_3Al＋Nb、SiC/Ti_3Al＋Nb 的强度-温度曲线及根据合法则的计算值

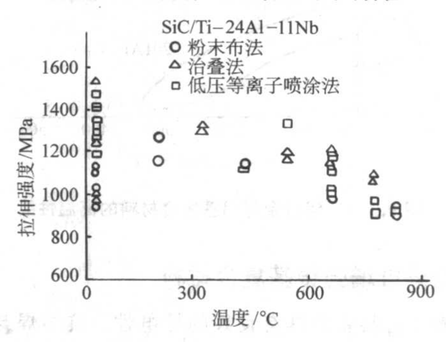


图 9.2-15 由不同方法制造的 SiC/Ti－24Al－11Nb 复合材料纵向拉伸强度的比较

在不同温度下，SiC/Ti－24Al－11Nb 复合材料的典型应力-应变曲线如图 9.2-16 所示，样品的纤维体积分数为 27.8%～33.8%，其平均值 V_f 是 31%。在测试温度为 23℃、200℃、425℃时，样品在断裂前，存在两个独立的直线区，在二者之间大约有曲线总长 0.02%的过渡区。在阶段Ⅰ，基体与纤维均发生了弹性变形；在阶段Ⅱ，纤维发生弹性变形，而基体开始发生塑性变形；当在 23℃时，一些样品在断裂前也存在一个短的陡度很小的第Ⅲ阶段区。

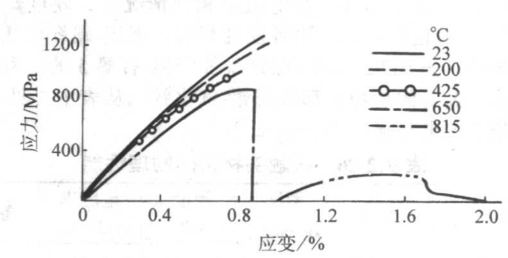


图 9.2-16 SiC/Ti-24Al－11Nb 复合材料的典型应力-应变曲线

在温度为 650℃和 815℃时，它不同于低温时的情形，在断裂前，应力－应变曲线总是存在曲率较大的第Ⅲ阶段，尤其在 815℃时更显著。因为 SiC 纤维在断裂前一直处于弹性状态，所以在 815℃和 650℃条件下，应力－应变曲线的第Ⅲ阶段与纤维的塑性变形无关，它除了与所预料基体的塑性变形或蠕变相关外，这个阶段还显示与局部纤维断裂、纤维/基体界面的分离和纤维的拔出有关。

在图 9.2-17 所示 23℃、815℃典型的应力－应变曲线中，复合材料在第Ⅰ、Ⅱ阶段的模量为 E_1 和 E_2。复合材料的弹性极限 σ_{cl}，第Ⅲ阶段模量 E_r。

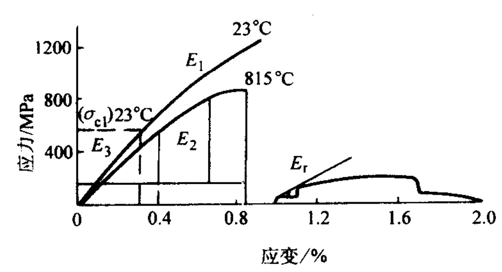


图 9.2-17　SiC/Ti－24Al－11Nb
复合材料应力-应变曲线所显示的性能参数

图 9.2-18 表示 SiC/Ti－24Al－11Nb 的模量 E_1 随温度的增加线性下降，图中还显示了一种根据混合法则计算的 E_1 值（假设 $V_f=31\%$，纤维模量为 400 GPa）。可以看出，由混合法则计算出的 E_1 与复合材料的实测值 E_1 在所有温度下均十分接近。

Ti－24Al－11Nb 基体和 SiC/Ti－24Al－11Nb 复合材料的弹性极限 σ_{el} 如图 9.2-19 所示。复合材料的 σ_{el} 是恒定值 567 MPa，在所有温度条件下均不改变；但随着温度的增加，Ti－24Al－11Nb 的 σ_{el} 值却直线下降。

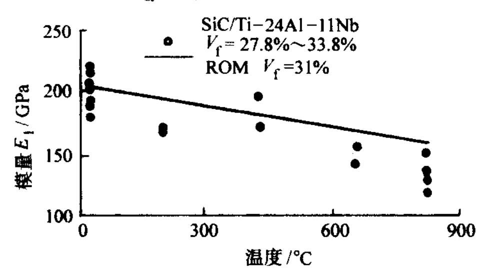


图 9.2-18　SiC/Ti-24Al－11Nb 弹性模量 E_1
的实测值和 ROM 计算值与温度的关系

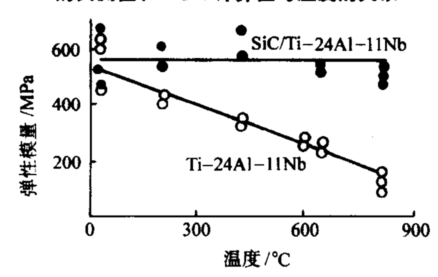


图 9.2-19　SiC/Ti－24Al－11Nb 复合材料及基体在不同温度下的弹性模量

另一方面，SiC/Ti－24Al－11Nb 复合材料纵向性能主要由纤维控制，横向性能显著低于基体的性能。纵向蠕变性能和持久强度要比垂直于纤维方向的性能高出一个数量级。疲劳裂纹起始行为是由基体应变特征及寿命所决定的。当试样带有缺口时，纵向寿命降低，但对横向性能影响不大。这也预示，在横向载荷下，纤维就像是受力的缺口，在周期加载下，沿纤维方向裂纹扩展速度相当于垂直于纤维方向时的 5 倍，横向应力强度因子为 14～19 MPa·m$^{1/2}$，与基体材料的断裂韧性相当。但是，在纵向则发生明显韧化，由于裂纹的桥接，其断裂强度在室温条件下可达 110～150 MPa。

6　自生增强金属基复合材料

6.1　自生增强铝基复合材料

采用液态搅拌法对 CuO/Al 体系的反应情况进行研究的结果表明，在 1 000℃时，体系反应良好；采用 Al－Mg 合金为基体，调节合金成分，制备了基体为 2017 合金的颗粒增强金属基复合材料。但 1 000℃温度偏高，使实际生产受到制约。利用 XD™ 法制备复合材料的实验中，发现体系升温至 800℃反应已能进行。但由于 Al 和 CuO 之间润湿性差，且形成反应产物（主要是 Cu）所需的扩散条件难以满足，阻碍了反应的持续进行。在 CuO/Al 体系中添加 Mg 元素的实验证明，表面活性元素的加入能够改善 CuO/Al 表面润湿性，促进反应进行；同时，液态搅拌能加快扩散，促进反应。采用低温下（800℃）以 ZL303 为基体，用液态搅拌法制备 CuO/Al 反应自生 Al_2O_3 增强金属基复合材料，并研究了复合材料的力学性能和断口形貌。

将CuO加入量不同的复合材料加工成拉伸试样（ϕ8 mm×90 mm），在 DG10TA 万能拉伸实验机上进行常温拉伸实验，用 BHTH 3000 布氏硬度计进行硬度实验。图 9.2-20 为拉伸性能和硬度测试结果。从图 9.2-20 中可以看出，加入 10%CuO 的复合材料拉伸强度较高，平均达到 297 MPa，比基体提高了 53%。而其他两种情况下，拉伸强度还低于基体。这也与所得的材料的组织相吻合，即材料中的 Al_2O_3 含量高，其相应的强度也就大。其他两种合金强度降低的原因可能是 CuO 的加入量较低时，反应生成的 Al_2O_3 量也较少，而且在不断的搅拌过程中，合金中的 Mg 等金属元素也不断氧化烧损，从而使其合金元素含量降低，基体的性能下降，生成的 Al_2O_3 数量偏少，不足以弥补因搅拌而导致的强度、硬度下降，随着 CuO 加入量的提高，生成的 Al_2O_3 量相应增多，提高了基体的性能。但利用反应自生法向合金中加入 CuO 的量有一定限度。加入量过多，反而不利。向合金中添加 15%CuO 时，由于加入量多，搅拌时间相应较长，合金元素烧损较严重，液体表面熔渣越多，最后导致 CuO 不易加入。另外，液态中未反应的 CuO 也容易和熔渣接触并粘附在其上，有效的 CuO 含量反而较低，反应生成的 Al_2O_3 量减少，使强度和硬度下降。

从图 9.2-20 中可以看出三种复合材料的硬度都很高，说明高熔点硬质相 Al_2O_3 的存在是产生此种结果的直接原因。加入量 10% CuO 的复合材料硬度最高，达到 136 HBS，比基体提高近 1 倍。但三种材料的伸长率均有不同程度的下降，且都小于 1%。

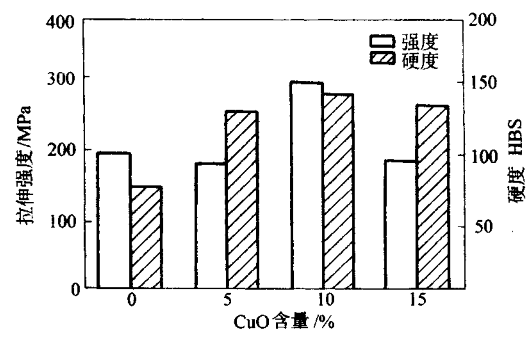


图 9.2-20　CuO 加入量不同的复合材料的拉伸强度与布氏硬度

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

6.2 TiB_2/Ti-Al 复合材料的性能

利用XD工艺生产 TiB_2/Ti-Al复合材料的研究表明，利用XD工艺在Ti-Al基体中引入弥散分布的 TiB_2 颗粒，使其拉伸强度得到改善，而其他性能并未降低，表9.2-29列出了该复合材料两种状态的拉伸性能。

表 9.2-29 TiB_2/Ti-45Al 复合材料的拉伸性能

状态	20℃			800℃		
	$\sigma_{0.2}$/MPa	σ_b/MPa	伸长率/%	$\sigma_{0.2}$/MPa	σ_b/MPa	伸长率/%
挤压态	—	793	0	448	710	11
热处理	793	862	0.5	427	600	20

表9.2-30是800℃、900℃条件下，不同状态下Ti-47Al基体和XD法制造的6%（体积分数）TiB_2/Ti-47Al复合材料的持久寿命。从表中可以看出，一般锻造状态下，Ti-47Al基体的持久寿命略高于其复合材料的持久寿命 Q，但当6%TiB_2（体积分数）以Ti-47Al复合材料在1 200℃/50 h热处理后，其持久寿命显著提高，并远高于Ti-47Al基体。

造成以上实验结果的原因，主要是由于材料的显微组织变化而引起。在锻造状态下，基体的显微组织是 $\alpha_2+\gamma$ 层片状和等轴状的混合物，但含 TiB_2 复合材料的锻造组织是含相当细的 α_2 晶粒，并且它分布在粗大的、连续的 γ 基体上。在锻造及热处理过程中，颗粒增强复合材料易发生动力学再结晶，从而使层片状结构逐渐向颗粒状转变。当在1 200℃下热处理50 h，其层片状结构完全转变为等轴状晶粒，同时 α_2 和 γ 晶粒有长大趋势，但 TiB_2 却对这种长大起阻碍作用。细小的等轴晶有较高的蠕变抗力，所以热处理提高了复合材料的持久寿命。

表 9.2-30 Ti-Al 基体及其复合材料的持久寿命

合金/加工状态	温度/℃	应力/MPa	持久寿命/h
Ti-47Al（锻造态）	900	69	75.4
6Vol%TiB2/Ti-47Al（锻造态）	900	69	35.3
6%（体积分数）TiB_2/Ti-Al（锻造+1 200℃/50 h热处理）	900	69	276.4
Ti-Al47（锻造态）	800	138	171.1
6Vol%TiB2/Ti-Al47（锻造态）	900	138	82.7
6Vol% TiB_2/Ti-Al47（锻造+1 200℃/50 h热处理）	800	138	588.2

6.3 TiC_p/Ni_3Al 复合材料

高温高压下合成的复合材料密度测定为6.24 g/cm^3，大于其理论值的98%。在1 473 K温度下，改变合成压力并没有使样品的密度有明显的改变，这表明在1.5~6.5 GPa压力范围内，均能合成致密的 TiC_p/Ni_3Al 复合材料。

在经典均匀结晶理论框架内研究压力对形核与生长的影响。结果表明，高压加快了形核而抑制了生长，在给定的冷却速率下，高压使晶粒细化，这与复合材料中生成纳米级TiC增强颗粒的实验结果相符。在给定温度下，研究了高压对晶粒尺寸的影响，结果表明，压力增强了相对过冷度，并且存在一个临界压力值 p_c，当压力小于 p_c 时，平均晶粒尺寸 d 随压力增加而减小；当压力大于 P_c 时，d 随压力增加而增大。图9.2-21给出在1 473 K合成温度和不同压力下，复合材料中TiC平均晶粒尺寸的变化关系，实验结果符合上述趋势。

通过测量显微硬度研究了高温高压方法原位合成复合材料的力学性能。图9.2-22给出复合材料的显微维氏硬度与TiC平均晶粒尺寸的关系。随着增强颗粒TiC晶粒尺寸的下降，复合材料的显微维氏硬度值增大。因此，可通过调节合成条件来改变复合材料的显微硬度。

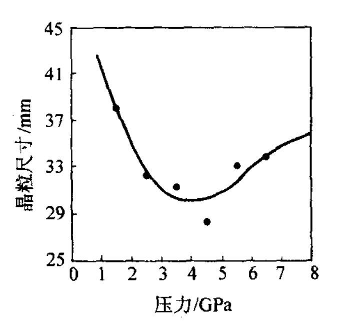


图 9.2-21 复合材料中 TiC 平均晶粒尺寸与合成压力的关系

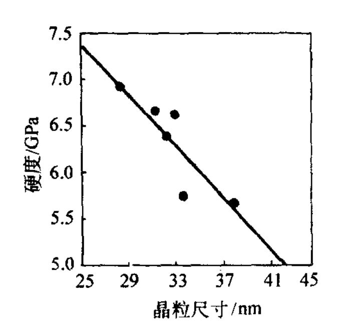


图 9.2-22 复合材料的显微硬度与复合材料中 TiC 平均晶粒尺寸的关系

7 其他增强金属基复合材料

混杂增强复合材料最早出现于20世纪70年代初，主要是混杂增强树脂基复合材料，其目的在于保持各组元材料优点的同时，获得优良的综合性能，既降低了成本，又提高了材料的实用性。近年来，材料研究者也逐渐把目光投向了金属基复合材料的混杂，以广泛地满足设计与结构形式的需要。铝基复合材料是金属基复合材料中最受关注的一类材料，向铝及铝合金中添加陶瓷增强体可以显著提高材料的强度和模量，尤其是非连续增强铝基复合材料，其增强体价格较长纤维要低得多，而且可以利用现有的金属材料加工方法和设备，因此材料的成本大为降低。

7.1 室温力学性能

对 $SiC_w\cdot Al_2O_3p$/6061Al复合材料的强化行为进行的研究发现，当保持增强体总体积分数不变，通过调整SiC晶须与 Al_2O_3 颗粒的比例可以使混杂增强复合材料的拉伸强度达到507 MPa，与 SiC_w/6061Al和 Al_2O_3p/6061Al相比较，其拉伸强度有较大的提高。颗粒的加入提高了晶须的分散性，减少了晶须的折断，从而使复合材料的拉伸强度得到提高。表9.2-31是纳米SiC颗粒含量对 $SiC_w\cdot SiC_p$/2024Al复合材料室温拉伸性能的影响，结果表明，SiC颗粒的加入有效地提高了复合材料的拉伸强度和弹性模量。

表 9.2-31 纳米 SiC 颗粒含量对 SiCw·SiCp/2024Al 复合材料的室温拉伸性能

复合材料	拉伸强度 /MPa	弹性模量 /GPa	最大伸长率/%
20%SiCw/Al	452.1	112.10	0.83
(20%SiCw + 2%SiCp) /Al	464.0	128.80	0.72
(20%SiCw + 5%SiCp) /Al	470.2	124.10	0.85
(20%SiCw + 7%SiCp) /Al	612.8	126.60	0.80

表 9.2-32 列出了不同锂霞石和硼酸铝晶须含量和不同基体合金的复合材料的弹性模量和屈服强度，从表中可以看出，几种复合材料的弹性模量都在 90 GPa 以上。比较表中前三种基体相同锂霞石和硼酸铝晶须比例不同的复合材料可见颗粒相对含量越高，复合材料的屈服强度越高。

表 9.2-32 几种复合材料的弹性模量

材　料	弹性模量/GPa	屈服强度/MPa
(1Euc + 3ABO) /4032Al	101	177
(3Euc + 1ABO) /4032Al	85	184
(2Euc + 2ABO) /4032Al	90	170
(2Euc + 2ABO) /p - Al	91	162
(2Euc + 2ABO) /2024Al	89	—
(2Euc + 2ABO) /6061Al	99	—

7.2 耐磨性能

在原有复合材料的基础上添加第三相粒子以提高复合材料的耐磨性，或者利用“混杂效应”将耐磨增强体和具有减摩性的增强体混杂，是当今金属基复合材料发展的一大趋势，目前对混杂增强复合材料的耐磨性研究较多，对其磨损机制也进行了较深入的探讨。

图 9.2-23 表明随着增强体体积含量的增加，复合材料的磨损量下降，(11% Al_2O_{3f} + 20% SiCp) /6061Al 复合材料的抗磨损性能要分别优于 20% SiCp/6061Al 和 20% Al_2O_{3f}/6061Al 复合材料，并与 60% SiCp/6061Al 复合材料相近。

从图 9.2-24 可以看出，由于 C 纤维的加入，混杂增强复合材料的抗磨损性能比 Al_2O_{3f}/Al 复合材料的抗磨损性能提高 20% ~ 30%。在中速滑动时（1.14 ~ 1.97 m/s），碳纤维体积分数为 8%时混杂增强复合材料的耐磨性最好。这是由于碳纤维的加入使复合材料与摩擦副之间出现了固态润滑层，从而降低了复合材料与摩擦副之间的摩擦力，使复合材料的耐磨性得到提高。

研究纤维的取向对 Al_2O_3 纤维和碳纤维混杂增强 $AlSi_{12}CuMgNi$ 复合材料摩擦磨损性能的影响，结果表明：与纤维垂直于磨损方向的复合材料相比，当纤维平行于磨损方向时，混杂增强复合材料的磨损率较高，摩擦因数较低。

7.3 热物理性能

铝基复合材料既保持基体铝的导热性能，又具有增强体线胀系数小的优点，也可以通过选择不同增强体或调整增强体的体积分数来实现热物理性能的设计。由表 9.2-33 可以看出混杂增强复合材料既保持了较低线胀系数，又具有比单一增强复合材料好的导热性能。

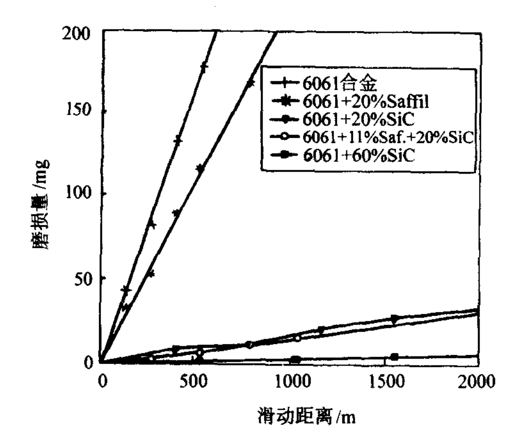


图 9.2-23 复合材料磨损量与滑动距离的关系

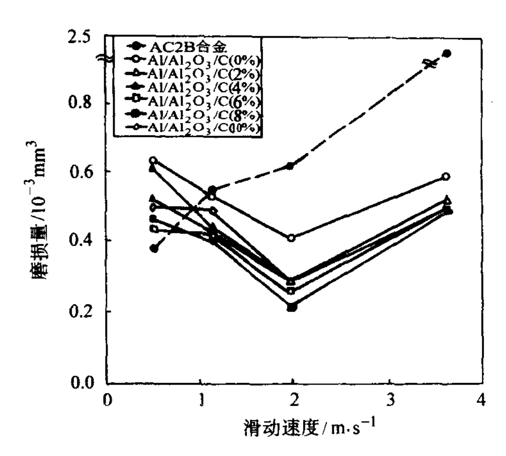


图 9.2-24 滑动速度对复合材料磨损量的影响
(摩擦副为 P400SiC)

表 9.2-33 材料的物理性能

材　料	线胀系数 $/10^{-6}K^{-1}$	热导率 $/W·m^{-1}·K^{-1}$	弹性模量 /GPa
6061Al	23.0	201	69
50% C_f/6061Al	5.68	102	112.10
(50% C_f + 1% SiCp) /6061Al	5.55	152	128.80

7.4 高温性能

金属基复合材料具有较好的高温性能，更适合于在高温下使用，所以探索其在高温条件下服役时的变形规律对研究复合材料在高温下的力学性能、扩大复合材料工作温度范围以及为材料的二次成型加工工艺都提供了可靠的理论依据。

由图 9.2-25 可见，在 450℃、应变速率为 $7.97\times10^{-2}s^{-1}$ 时，晶须增强复合材料具有最高的流变应力，混杂增强复合材料的流变应力随 SiC 晶须含量的增加而增加，而且 SiC 晶须比 SiC 颗粒能更有效地增强材料的强度和流变应力。

研究复合材料从轻微磨损到严重磨损的转变温度，从图 9.2-26 温度对复合材料磨损性能的影响来看，Al_2O_3 颗粒和 SiC 颗粒的加入分别把 6061Al 和 A356 合金的转变温度提高到了 310 ~ 350℃ 和 440 ~ 450℃，而 SiCp·Gr /A356 在 460℃ 时，仍然能够保持轻微磨损。单一增强复合材料从轻微磨损到严重磨损的温度转变点时摩擦因数发生跃升，而混杂增强

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

复合材料的摩擦因数在温度转变点则表现出优异的稳定性。

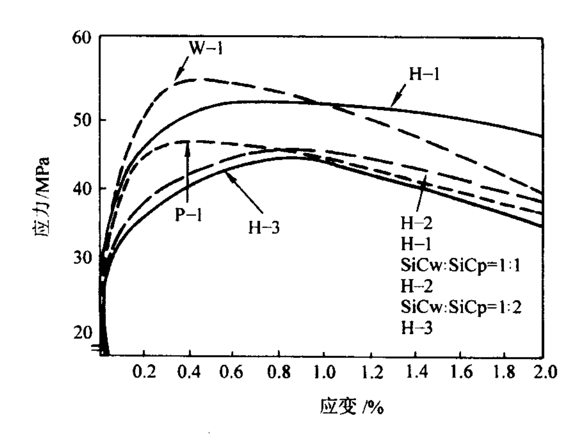


图 9.2-25 混杂增强复合材料应力 - 应变关系曲线（450℃，应变速率 $7.97\times10^{-2}s^{-1}$）

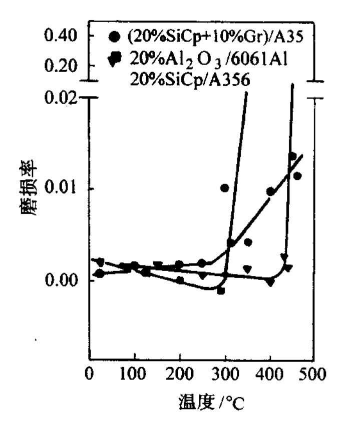


图 9.2-26 复合材料的磨损率与温度的关系曲线

编写：耿 林（哈尔滨工业大学）
吴 昆（哈尔滨工业大学）

第3章　金属基复合材料制备工艺

1　连续增强金属基复合材料

金属基复合材料的主要缺点是加工温度高、制造工艺复杂、性能波动大、成本高，因此纤维强化金属基复合材料目前研究的重点将转移到开发制造工艺、降低生产成本等方向。长纤维增强金属基复合材料的制造工艺有很多种，像挤压铸造法、真空－气压浇铸法、粉末冶金法、挤压和轧制法、沉积法、热压法、液态金属浸渍法等，其中以热压法和液态金属浸渍法应用最广。

1.1　热压法

热压法亦称扩散粘接法，是加压焊接的一种，因此有时也称扩散粘接法，是目前制造直径较粗的硼纤维和碳化硅纤维增强铝基、钛基复合材料的主要方法，其产品作为航天飞机主要仓框架承受力柱、发动机叶片、火箭部件等已得到应用。热压法也是制造钨丝－超合金、钨丝－铜合金等复合材料的主要方法之一。它的工艺是：把预加工纤维条带或散纤维夹在金属薄片或箔片间，并在真空或惰性气氛中依靠加热和加压使其固结成完全致密的复合材料。根据工艺的不同，可以分为“粉末布法”、箔/纤维法和热喷涂法。其工艺流程如图9.3-1所示。

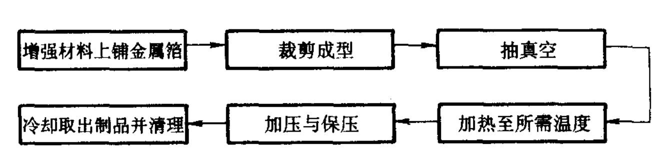


图9.3-1　热压法工艺流程图

该法是在较长时间的高温及不大的塑性变形作用下依靠接触部位原子间的相互扩散进行的，扩散粘接过程可分为三个阶段：①粘接表面之间的最初接触，由于加热和加压使表面发生变形、移动、表面膜（通常是氧化膜）破坏；②随着时间的进行发生界面扩散和体扩散，使接触面粘接；③由于热扩散结合界面最终消失，粘接过程完成。影响扩散粘接过程的主要参数是温度、压力和一定温度及压力下维持的时间，其中温度最为重要，气氛对产品质量也有影响。

热压工艺通常要求先将纤维与金属基体制成复合材料预制片，然后将预制片按设计要求裁剪成所需的形状，叠层排布（纤维方向），视对纤维体积含量的要求，在叠层时添加基体箔，将叠层放入模具内，进行加热加压，最终制得复合材料或零件。为保证热压产品的质量，加热加压过程可在真空或惰性气氛中进行，但也可在大气中进行。也有用纤维织物与基体箔材直接进行热压制造复合材料及零件。

复合材料预制片（带）的来源有：用等离子喷涂法制得的粗直径纤维－金属预制片，用液态金属浸渍法制得的直径细的一束多丝纤维－金属预制片（带丝），用离子涂覆法制得的预制片，将纤维用易发挥胶黏剂贴在金属箔上得到的预制片。前三种预制片中纤维与基体已经基本复合好，后一种预制片中基体与纤维完全没有复合，这种预制片也称为“生(green)片”。生片中的胶黏剂要求在热压加热的前期完全挥发，不留残物。

复合材料的热压温度比扩散焊接高，但也不能过高，以免纤维与基体之间发生反应，影响材料性能，一般控制在稍低于基体合金的固相线。有时为了复合更好，特别是在热压“生片”时，希望有少量的液相存在，温度控制在基体合金的固相线和液相线之间。选用压力可在较大范围内变化，但过高容易损伤纤维，一般控制在10 MPa以下。压力的选择与温度有关，温度高、压力可适当降低。时间在10～20 min即可。热压可以在大气中进行的原因一则是热压模具的密封较好，空气不易进入，有胶黏剂时挥发物起保护作用，二则是在热压过程中刚性的纤维可使基体表面氧化膜破坏，使暴露的新鲜表面良好粘接。

这种工艺的主要优点为：①可以焊接品种广泛的基体金属；②控制纤维取向和体积分数。缺点为：①焊接时间长，需若干小时；②高的焊接温度和压力导致高的费用；③只能制造有限尺寸的零件。

1.2　液态金属浸渍法

液态金属浸渍法是用液态金属连续浸渍长纤维，得到复合材料预制品（带、丝等）的一种方法，所以又称为连铸法。由于在液态金属中容易分散、复合完全，因此特别适用于一束多丝、直径细的连续长纤维。为了改善熔融金属对纤维的润湿性这一过程的关键问题，纤维在复合前必须进行表面涂覆处理，涂上润湿层，或用其他方法（如在基体中加合金元素、用超声波等）改善润湿性。视不同的体系而定，有时也要考虑纤维与液态金属在高温接触时发生过度的化学反应问题。

（1）纤维增强材料的表面处理

用液态金属法制备碳（石墨）－铝、碳（石墨）－镁复合材料的核心问题是对碳（石墨）纤维进行表面处理，经处理后的纤维能与液态铝、液态镁自发浸润，当纤维束经过金属熔池时，金属自发浸渍到纤维束中，形成复合带（丝）。碳（石墨）纤维由放丝筒顺序经过除胶炉、预处理炉、化学气相沉积（CVD）炉、熔化炉，最后由收丝筒将已复合好的带或丝收集。图9.3-2为用液态金属浸渍法制备碳（石墨）－铝、碳（石墨）－镁复合带的流程图。在除胶炉中碳（石墨）纤维经高温处理除去在纤维制造过程中涂的胶，若炉温低于450℃，除胶可在空气中进行，如炉温高于450℃，为了防止纤维的氧化，必须在保护性气氛中除胶。在预处理炉中，碳（石墨）纤维除进一步除胶、脱除残留胶外，还用化学气相沉积炉的废气进行预处理，为下一步的化学气相沉积做准备。预处理炉的温度控制在700℃，用氩气保护。

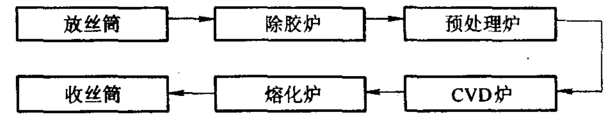


图9.3-2　液态金属浸渍法的工艺过程示意图

（2）化学气相沉积技术

化学气相沉积炉是液态金属浸渍法的核心设备，在此炉中纤维用BCl_3和$TiCl_4$处理，在表面生成Ti－B涂层。BCl_3在常温下为气体，$TiCl_4$在25℃的蒸气压约为907 Pa，因此在寒冷的季节必须加热，以提高其蒸气压，保证在气相中的

浓度。BCl_3 和 $TiCl_4$ 气体以氩气为载气，以一定的流量进入化学气相沉积炉，氩气在整个密封系统中成为保护气体，沉积炉中还需加入少量的锌和海绵钛，温度控制为700℃。

在熔化炉中将基体金属熔化，然后保温，温度控制在高于基体熔点50~100℃。为了防止金属氧化，熔化炉中的熔体最好置于惰性气体保护气氛中，但如果使经化学气相沉积后的碳纤维在液面下进入熔体，不与表面上的氧化物接触，也可不用惰性气体保护。涂覆好的纤维在进入熔化炉前一直处于氮气保护下，一旦进入熔化炉与熔融金属接触，熔体立即自发浸渍到纤维束中，与每根纤维很好复合，得到复合丝或带，由收丝筒收集，作随后的二次加工用。如果表面处理后纤维与空气接触，便将失去作用，使润湿的表面涂层失效，因而纤维不再能与基体复合。

(3) 浸渍技术

液态金属浸渍前，要对纤维表面进行处理，例如用Ti-B处理碳纤维，也可用过液钠（或钾）处理、在纤维上涂金属或化合物涂层、或者在基体金属中添加合金元素等方法来改善液态金属对纤维的润湿性。对于铝来说，从热力学上来说很多元素都可作合金元素添加，但加入量必须严格控制，既要保证生成的碳化物覆盖所有纤维表面，又不能明显提高合金的熔点。添加0.5%Ti或Zr、1%Cr都有很好的效果，以加1%Cr效果最好。

液态金属浸渍法也有采用超声振动的方法来改善金属熔体对纤维的润湿性，此法不仅用来制备了前驱体碳化硅纤维增强铝的连续丝，也用来制造硼纤维增强铝的连续丝。由于该法的工艺过程比较复杂，特别是复合前纤维需作表面处理。此外，得到的产品是尺寸很小的丝或带，还需进行二次加工才能得到零件或材料，成本很高，因而应用受到很大限制。

1.3 几种典型的长纤维增强金属基复合材料

(1) 长纤维增强钛基复合材料

1) 纤维　增强相在1 000℃时应具有好的弹性模量和拉伸强度的力学性能。并与钛基体保持稳定的热性能与力学性能（热错配系数）。表9.3-1给出的是用于增强钛基复合材料的几种主要商用纤维的性能，大多数是用CVD法生产的大直径单丝纤维。在高温时，SiC纤维具有高的强度、热稳定性和抗氧化性。在这两种SiC纤维中，一种是Textron (SCS-6, SCS-Ultra) 生产的直径为33 μm的碳芯，另一种是DERA-Sigma (SM1140) 和ARC (Trimarc) 生产的直径为13 μm的钨丝芯，具有碳芯的要比钨丝芯的具有更好的热稳定性。所有的SiC纤维都具有保护层以防止在生产和服役中和基体产生化学反应。这些涂层主要是3~5 μm厚的C涂层。另一增强相是Saphikon公司生产的 Al_2O_3 单晶纤维，与SiC纤维相比，具有高的力学性能、优良的热稳定性和接近于基体合金的线胀系数。目前，纤维昂贵的价格已阻碍了其在钛基复合材料方面的应用。

表9.3-1　可用于增强钛基复合材料的连续纤维的特性

种类	名称	生产商	直径/μm	拉伸强度/GPa	弹性模量/GPa
SiC	ß-SM1140+	DERA-Sigma	106	3.4	400
SiC	ß-SCS-6+	Textron	140	4	400
SiC	SCS-Ultra	Textron	140	6.2	420
SiC	Trimarc	ARC	125	3.5	410
Al_2O_3	Sapphire	Saphikon Inc.	120	3.4	410

2) 基体材料　常用作基体的钛合金如表9.3-2所示，是根据它们的高温性能列出的，γ钛铝合金具有最高的高温性能。最早应用于钛基复合材料研究的基体是Ti-6-4。β合金比α+β合金具有更好的变形性，可以在较低的温度制造复合材料，但抗蠕变性差，限制了其应用。新型汽轮机的操作温度越来越高，这就要基体具有更好的高温性能，这也是近α合金引起人们兴趣的原因。对以下几种合金进行比较：Ti-6-2-4-2、Ti-1100和IMI834，Ti-6-2-4-2更好一些，尽管它的抗蠕变性能不如其他两种合金。

表9.3-2　用作钛基复合材料基体的主要钛合金

类别	名称	化学成分
β	Ti-15-3	15V-3Al-3Cr-3Sn
β	β-21S	15Mo-2.7Nb-3Al-0.2Si
α+β	Ti-6-4	6Al-4V
近α	Ti-6-2-4-2	6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si
近α	Ti-1100	6Al-2.7Sn-4Zr-0.4Mo-0.45Si
近α	IMI834	5.8Al-4Sn-3.5Zr-0.7Nb-0.5Mo-0.35Si
$α_2$	Ti-24Al-11Nb（摩尔分数）	14Al-21Nb
O	Ti-24Al-23Nb（摩尔分数）	11Al-40Nb
γ	Ti-48Al-2Cr-2Nb	33Al-2.6Cr-4.8Nb

3) 制造方法　由于钛合金的高熔点和很强的化学活泼性，制造Ti-MMCs零件是很困难的，只限于使用固态法，最高温度在1 000℃左右。为了有效地制造高质量零件，开发了很多的制造方法，如箔材-纤维-箔材法，等离子喷涂法，物理气相沉积（PVD）法。箔材-纤维-箔材法只适用于具有良好变形能力的钛合金并且制箔材的成本要合理，如β、α+β和一些近α合金。但当纤维分布不均，或是相互接触时，将会影响到产品的力学性能，可以用粉末基体来代替箔材成型，以减少这一损害。等离子喷涂法是将真空等离子喷涂应用于生产钛基复合材料，将20~100 m的金属粉连续送到等离子处，熔化后以高速喷到单层纤维上，然后切割，叠层放人模具内，最后热压成型。PVD法是近年来发展起来的新型工艺，很有发展前景。

表9.3-3比较了箔材-纤维-箔材（FFF）法、等离子喷射涂层法（MCM）和物相沉积法（PVD）三种生产钛基复合材料方法的优缺点。物相沉积（PVD）法分为2类：电子束蒸发沉积（EBED）和溅射技术（三级管溅射、TS和磁控溅射MS）。它们都是在固化压实之前在单根纤维上涂覆一层均匀的基体。基体以涂层形式出现，减少了加工成箔材或粉末的昂贵的加工费。该工艺的主要优点为：纤维分布均匀；每一纤维被基体包围，纤维间不接触，纤维损伤小；纤维体积分数可用涂层厚度来控制；利于近净形加工。

表9.3-3　钛基复合材料制备方法的优缺点

复合方法	工艺过程	优点	缺点	研究合金
箔材-纤维-箔材法 FFF.method	依据纤维体积分数及对称性，交替叠放基体箔和编织纤维网，加热并加压使其致密	经济	纤维分布不均匀，纤维间接触，易产生疲劳裂纹	β、α+β、近α

续表 9.3-3

复合方法	工艺过程	优点	缺点	研究合金
等离子喷射涂层法 MCM. method	用真空等离子体将金属粉浆注入高速旋转的编织纤维上，堆垛压实所获单带	材料较密实，纤维较牢固，界面反应小	基体组织不均匀，熔滴易损伤纤维，合金成分不可控	近 α、α + β、α、β
电子束蒸发沉积 EBED	电子束枪蒸发的钛合金棒以原子的形式在纤维上冷凝	成分易控制，涂层速率高	金属利用率仅 10%	Ti－64、TiAl、Ti3Al + V
三极管溅射 TS	—	可精确控制成分，金属利用率高达 80%	沉积速度低	Ti－64、6242、IMI834
磁控溅射 MS	—	纤维间距均匀，界面可控	—	Ti－64、MI834、Ti－22Al－23Nb

(2) 长纤维增强铝基复合材料

1) 纤维　C 纤维和 Al_2O_3 纤维是目前常用的增强铝基复合材料的增强体。根据力学性能的不同，有两类 C 纤维：高强度（T800、M40J）纤维和高弹性模量（FT700、KC139）纤维。它们在基体中将会表现出不同的性能。表 9.3-4 列出了几种可用于增强铝基复合材料的连续纤维的特性。

表 9.3-4　用于增强铝基复合材料的连续纤维的特性

种类	名称	生产商	直径/μm	拉伸强度 /GPa	弹性模量 /GPa
C	T800	Toray	5	5.5	290
C	M40J	Toray	5	4.4	380
C	FT700	Tonen	10	3.3～3.8	700
C	DC139	Mitsubishi	9	3.8	750
Al_2O_3	Nextel610	3M	10～12	2.8～3.5	400

2) 基体材料　目前所研究的用于长纤维增强铝基复合材料的铝合金如表 9.3-5 所示。纯 Al 和低合金含量的合金如 Al－2Cu、Al－1Mg－0.6Si（6061）被用来制造 Al_2O_3 纤维（Nextel610）增强的复合材料。高含量的合金如 Al－4.5Cu、Al－10Mg、Al－7Si－0.6Mg（A357）被用来制造 C 纤维增强的复合材料。和 Al 相比，高含量的合金具有较低的液相线，对于 Al－4.5Cu 和 Al－10Mg 合金，温差大约在 25℃，Al－7Si－0.6Mg（A357）合金则有 50℃。这样就降低了复合过程中铝与碳之间的反应动力，避免了界面反应产物对力学性能的损害。

表 9.3-5　用作连续纤维增强铝基复合材料的主要铝合金

序号	化学成分（质量分数）/%
1	纯 Al
2	Al－2Cu
3	Al－1Mg－0.6Si（6061）
4	Al－4.5Cu
5	Al－10Mg
6	Al－7Si－0.6Mg（A357）

3) 方法　用于制造连续纤维增强铝基复合材料的主要工艺流程如图 9.3-3 所示。预制件可以是经过液态金属浸渍、等离子喷涂、PVD 或电沉积处理的粘有金属的丝、带或板材，然后经热扩散粘成块状复合材料，液态粘要比固态粘更合适，因为固态粘需要更高的压力，因此会导致纤维的断裂。

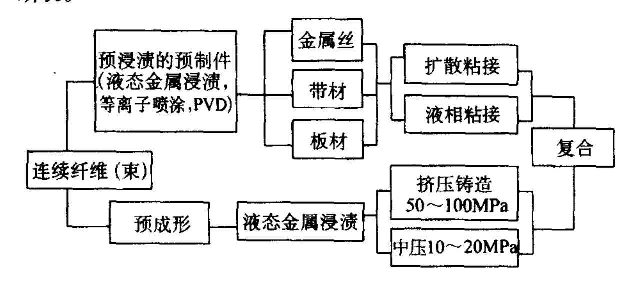


图 9.3-3　纤维增强铝基复合材料的工艺流程图

2　非连续增强金属基复合材料的成型工艺

2.1　铸造成型工艺

对于金属基复合材料（MMCs）来说，高成本始终是其广泛应用的瓶颈之一，而制备成本又是复合材料成本的一大组成部分。按照性能良好、成本低廉的要求，MMCs 的制造技术应满足以下几方面的要求。

1) 使增强材料按照设计的体积分数均匀排列于基体中。

2) 不得使增强材料和金属基体的原有性能下降，特别是不能对高性能增强材料造成损伤。应力图使增强材料和金属的优良性能得以加强和互补。

3) 尽量避免增强材料和金属基体之间各种不利化学反应的发生，得到合适的界面结构和性能，充分发挥增强材料的增强效果。

4) 简单易行，适于批量生产，尽可能直接制成接近最终形状和尺寸的零件。

复合材料的制备方法包括固相法、液相法和固－液相法。表 9.3-6 总结了不同制备方法的适用范围。液相法具有适应性广、操作方便、设备简单、便于大规模生产等特点，目前研究最多、应用最广的也是液相法，主要包括重力铸造法和压力铸造法。

(1) 铝合金基复合材料的重力铸造成型工艺

1) 重力铸造成型工艺的特点　采用重力铸造铝合金基复合材料时，先将增强体与液态金属混合均匀，然后在一定条件下进行冷却。它特别适应于大规模工业生产，是其他制备方法不能比拟的。但是这种制备方法也有一些缺点，例如增强体与液态金属易发生界面反应、难以保证增强体分布均匀等。重力铸造过程中增强体与液态金属的界面反应是长时间混合接触的结果。因此工艺上要求降低混合搅拌温度、减

少接触时间、进行快速凝固；另外对液态金属进行改性也是 可行的手段。

表 9.3-6 复合材料主要制备方法的适用范围

类别	制造方法	适用体系		典型复合材料产品
		增强材料	基体材料	
固态法	粉末冶金法	SiC、Al_2O_3、BC 等颗粒、晶须、短纤维	Al、Cu、Ti 等金属	SiCp/Al、SiCw/Al、Al_2O_3/Al、TiB_2/Ti 等零件、板、铸锭等
	热压法	B、SiC、C（Gr）、W	Al、Ti、Cu、耐热合金	B/Al、SiC/Al、SiC/TiC/Al、C/Mg 等零件、管、板等
	热等静压法	B、SiC、W	Al、Ti、超合金	B/Al、SiC/Ti 管
	挤压 + 拉拔扎制法	—	Al	C/Al、Al_2O_3/Al 棒、管
液态法	挤压铸造法	纤维、晶须、短纤维、Al_2O_3、SiO_2、C、Al_2O_3、SiCp	Al、Zn、Mg、Cu 等	SiCp/Al、SiCw/Al、C/Al、C/Mg、Al_2O_3/Al、SiO_2/Al 等零件、板、铸锭、坯料
	真空压力浸渗法	各类纤维、晶须、颗粒增强材料	Al、Mg、Cu、Ni 基合金等	C/Al、Cu/Al、C/Mg、SiCp/Al、SiCw + SiCp/Al 等、板、铸锭、坯料
	搅拌法	颗粒、短纤维	Al、Zn、Mg	铸锭、锭坯
	共沉积法	Al_2O_3、SiCp、B_4C、TiC 等颗粒	Al、Ni、Fe 等金属	SiCp/Al 或 Al_2O_3/Al 等板、坯料、铸锭零件
	真空铸造法	Al_2O_3、C 连续纤维	Mg、Al	铸锭、锭坯等零件
其他方法	反应自生法		Al、Ti	铸件
	电镀及化学镀法	SiCp、B_4C、Al_2O_3 颗粒、C 纤维	Ni、Cu	表面复合层
	热喷镀法	颗粒材料、SiCp、TiC	Ni、Fe	管、棒等

解决增强体界面反应问题的另一重要思路是利用增强体表面迅速形成的致密反应层，阻止后续反应发生，例如在 SiC/Al 复合材料中加入高达 7% 的镁，结果在 SiC 颗粒表面迅速形成了一层致密氧化物膜，阻止了 SiC 颗粒与液态铝合金的直接接触，达到了控制界面反应的目的。

通过增强体表面涂层在其表面形成防护层也是一种有效的手段。但无论是人为改变基体成分还是增强体表面涂层处理，都会增加复合材料制备工序和成本。于是采用诸如 Al_2O_3 纤维（颗粒）等与铝合金不发生反应的增强体，无疑具有很多的优点。

增强体与液态金属混合均匀后，凝固过程中受液固界面作用力的影响，增强体往往偏聚于基体晶界等区域，这是重力铸造法中的独特现象。因此研究增强体在液相凝固过程中的分布规律和控制方法受到很大的重视。考虑到影响增强体在复合材料中分布的因素包括增强体与基体搅拌混合过程和凝固过程，下面具体说明这两种影响因素。

混合搅拌方式对增强体分布有影响。增强体与液态金属混合是增强体从固－气系统过渡到固－液系统的过程，界面能在这里起到很大的作用。目前一般将合金加热到半固态时加入增强体进行混合，然后重新加热到液相并立刻进行凝固。除此以外，搅拌器的搅拌形式对增强体在液相中分布均匀性也有明显的影响。

凝固过程对增强体分布有影响。重力铸造法制备复合材料时，凝固速率是影响颗粒分布均匀性的最重要因素之一，在理论和实验方面都进行了深入研究。对 Al_2O_3p/2014Al 材料内颗粒捕获与排斥两种状态的转变进行了理论分析，发现存在一临界冷却速度，复合材料在高于此临界速度下凝固的组织中颗粒分布均匀。

颗粒体积分数、颗粒尺寸和重力条件等也是影响重力铸造过程中颗粒分布均匀性的重要因素。在 SiCp/Al－Cu 复合材料中发现，颗粒体积分数增加有利于颗粒在材料中的均匀分布。在 SiCp/$AlSi_7$Mg 复合材料中发现，颗粒分布状况与颗粒尺寸和基体组织尺寸有关，颗粒尺寸等于或大于基体中 α（Al）相枝晶间距时颗粒分布较均匀。因此通过控制冷却速率获得较佳的组织状态，可以为控制颗粒分布提供另一有效途径。颗粒与金属的密度差也会造成颗粒分布不均匀，如在失重条件下将 TiB_2/Al 复合材料重熔后凝固，发现失重条件下颗粒分布比地面条件下均匀，且增大凝固温度梯度也有利于解决颗粒聚集问题。

增强体与金属润湿状况，也会显著影响颗粒的分布状况。未处理的 Al_2O_3/Al 和 Al_2O_3/Al－Si 复合材料中颗粒被排斥；但熔体中加入 Sr 和 Ca 元素后，发生了颗粒从排斥到捕获的转变，原因就在于加入 Sr 和 Ca 提高了液态金属与增强体的润湿性。

2）工艺　重力铸造法需要克服两大困难：一是解决颗粒与金属间的润湿性差和颗粒在金属中均匀分散的问题；二是解决搅拌过程中金属熔体氧化和吸气问题。为此常采用如下措施。

① 在金属熔体中添加合金元素，促进颗粒与熔体的润湿性。例如在铝熔体中加入钙、镁、锂等元素可明显降低熔体的表面张力，提高对陶瓷颗粒的润湿性。

② 颗粒表面处理。为了去除颗粒表面的水分、空气和其他污染物，一般将颗粒进行高温热处理，使有害物质在高温下挥发脱除。有些颗粒，如 SiC 颗粒在高温处理过程中发生氧化，在表面生成 SiO_2 反应层，可明显改善熔融铝合金基体对颗粒的润湿性。

③ 复合过程的气氛控制。一般采用真空或惰性气体保护来防止金属熔体在复合过程的氧化和吸气。

④ 有效的机械搅拌。有效的机械搅拌是使颗粒与金属

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

液均匀混合和复合的关键措施之一。强烈的搅动使液态金属以高的剪切速度流过颗粒表面，能有效改善金属与颗粒之间的润湿性，促进颗粒在液态金属中的均匀分布。可采取高速旋转的机械搅拌或超声波搅拌强化搅拌效果。

目前所采用的制备工艺和设备都考虑到上述措施，这些制备方法根据工艺特点及所选用的设备可分为旋涡法、Duralcon法和复合铸造法三种。

a) 旋涡法　旋涡法是利用高速旋转的搅拌器的桨叶搅动金属熔体使其强烈流动，并形成以搅拌旋转轴为对称中心的旋涡，将颗粒加到旋涡中。依靠旋涡的负压抽吸作用，颗粒进入金属熔体中。经过一定时间的强烈搅拌，颗粒逐渐均匀分布在金属熔体中，并与之复合在一起。旋涡法的工艺原理如图9.3-4所示。

旋涡法的主要工序有基体金属熔化、除气、精炼、颗粒预处理、搅拌复合、浇铸等，其中最主要的是搅拌复合工序。旋涡搅拌法控制的主要工艺参数是搅拌复合工序的搅拌速度、搅拌时金属熔体的温度、颗粒加入速度等。主要工艺参数和优缺点如下。

ⅰ）搅拌速度：500~1 000 r/min。

ⅱ）温度：基体金属液相线以上100℃。

ⅲ）搅拌器形状：螺旋桨形。

ⅳ）搅拌器与坩锅直径比：0.6~0.8。

ⅴ）优缺点：工艺简单，成本低，适于制造含较大颗粒（直径50~100 μm）的耐磨复合材料，但不适用于制造高性能的结构用颗粒增强MMCs。

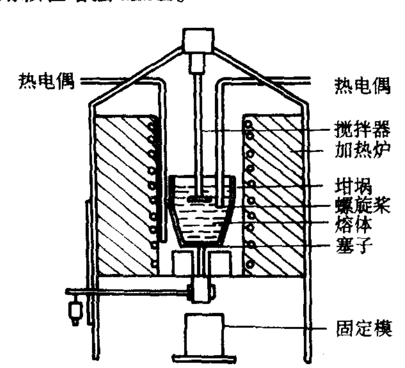


图9.3-4　旋涡搅拌法的工艺原理

b) Duralcon法　Duralcon液态金属搅拌法是20世纪80年代中期由Alcan公司研究开发的一种颗粒增强铝、镁、锌基复合材料的方法。这种方法成为一种工业规模的生产方法，可制造高质量的SiCp/Al、Al_2O_3p/Al等复合材料，产量达1.1万吨的颗粒增强MMCs的工厂已在加拿大魁北克建立。图9.3-5为这种方法的工艺装置简图。

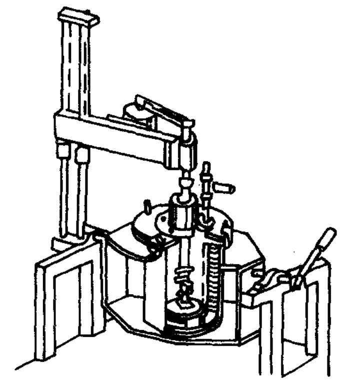


图9.3-5　液态金属搅拌法工艺装置

Duralcon法的主要工艺过程是将熔炼好的基体金属熔体注入可抽真空或通惰性气体保护并能保温的搅拌炉中，加入颗粒增强物，搅拌器在真空或氩气条件下进行高速搅拌。搅拌器由主、副两搅拌器组成，主搅拌器具有同轴多桨叶，旋转速度高。高速旋转对金属熔体和颗粒起剪切作用，使细小的颗粒均匀分散在熔体中，并与金属基体润湿复合。副搅拌器沿增器壁缓慢旋转，起着消除旋涡和将粘附在器壁上的颗粒分离带入到金属熔体中的作用。搅拌器的形状结构、搅拌速度和温度是该方法的关键。需根据基体合金的成分、颗粒的含量和大小等因素决定。主要参数和优缺点如下。

ⅰ）主搅拌器转速：1 000~2 500 r/min。

ⅱ）副搅拌器转速：<100 r/min。

ⅲ）熔体温度：高于熔体液相线50℃。

ⅳ）搅拌时间：20 min左右。

ⅴ）优点和适用范围：MMCs熔体中气体含量低，颗粒分布均匀，铸成的锭坯的气孔率小于1%，组织致密，性能好，适用于多种颗粒和基体，但主要用于铝合金，包括形变铝合金LD2、LD10、LY12、LC4和铸造铝合金ZL101、ZL104等。能够生产的最大铸锭达600 kg。目前Duralcon法是工业规模生产颗粒增强铝基复合材料的主要方法。

c) 复合铸造法　复合铸造法也是采用机械搅拌将颗粒混入金属熔体中，但其特点是搅拌不在完全液态的金属中进行，而在半固态的金属中进行。颗粒加入半固态金属中，通过这种熔体中固相的金属粒子将颗粒带入熔体中。通过对加热温度的控制将金属熔体中的固相粒子的含量控制在40%~60%，加入的颗粒在半固态金属中与固相金属粒子相互碰撞和摩擦，促进了与液态金属的润湿复合，在强烈的搅拌下逐步均匀地分散在半固态熔体中，形成均匀分布的复合材料。复合结束后，再加热升温到浇铸温度，浇铸成零件或坯料。复合铸造法的原理如图9.3-6所示。整个工艺过程的关键是搅拌速度和搅拌器的形状。该方法主要工艺参数和适用范围以及优缺点如下。

ⅰ）材料体系：金属能够在某温度下析出40%~60%的初晶相。

ⅱ）搅拌温度：使金属析出大量初晶相。

ⅲ）适用范围：颗较细小、含量高的颗粒增强MMCs和晶须、短纤维复合材料。

ⅳ）缺点：受材料体系限制很大。

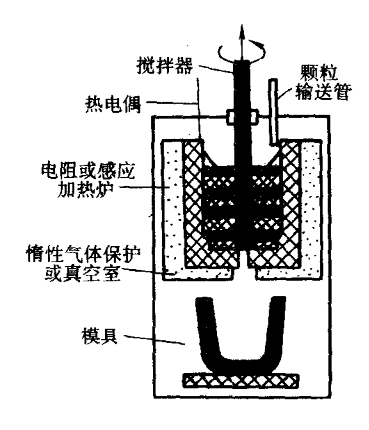


图9.3-6　复合铸造方法原理图

(2) 铝合金基复合材料的压力铸造成型

1) 压力铸造工艺的主要特点　压力铸造法主要用于批量制造陶瓷短纤维、颗粒、晶须增强铝和镁基复合材料的零部件，成本低，陶瓷纤维增强铝基复合材料活塞已得到大量应用。图9.3-7为压力铸造方法设备示意图。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

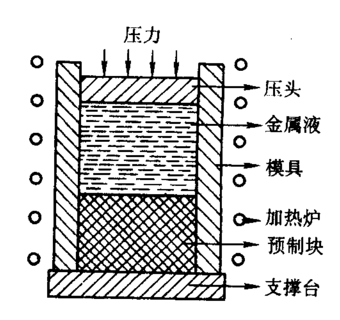


图 9.3-7 压力铸造法制备材料简图

与 MMCs 固态制备方法（如粉末冶金法）相比，压力铸造法的优点有：

① 基体金属来源广泛，价格便宜；

② 制备过程增强体受到的损害小；

③ 制备过程速度快；

④ 设备简便易得；

⑤ 可以实现精密成型；

⑥ 不要求增强体和基体金属相互润湿；

⑦ 制备过程历时较短，降低了增强体和基体金属之间相互反应的可能性；

⑧ 在预制块温度低于金属熔点时也可能渗透；

⑨ 控制金属的凝固的先后顺序，可以实现有效的补缩，材料的孔隙率低；

⑩ 外加压力可以促进铸件散热，细化了基体金属的晶粒，减弱了界面反应的倾向。

缺点有：

① 增强体的体积分数不易精确控制；

② 需要施加很高的压力，模具的设计必须结实安全；

③ 不易制备大体积和局部增强复合材料。

压铸模具一般选用工具钢制造，压铸模具的选择和设计必须考虑下面的因素：

ⅰ）能够承受压铸时的高温和高压，使用寿命长；

ⅱ）能够测量压铸过程中各种参数特别是温度；

ⅲ）考虑排气通道；

ⅳ）考虑工艺的简便性。

压力铸造过程施加压力的设备有压头驱动设备和气体驱动设备。压头驱动设备施加的压力较大，一般达到 100 MPa，模具受到拉应力，要求模具强度高，以便承受高压，常采用工具钢制造。采用压头驱动设备进行压力铸造过程中，模具的预热温度一般低于基体金属的熔点，这除了能够延长模具的使用寿命外，还可以阻止高压金属在很高的压力下从模具缝隙间逃逸出来，防止液态铝粘模，并加快复合材料铸锭的冷却和凝固。气体加压设备应用也很广泛。其特点是可施加的压力小（小于10 MPa），渗流速度慢，冷却速度慢，容易发生细小孔隙渗不透的情况。

2）压力铸造制备方法的主要工艺过程

① 增强体预制块的制备　晶须预制块的制备模具示意图如图 9.3-8 所示。增强相首先在合适的液体介质中进行清洗，经机械搅拌、超声波分散后再加入粘结剂进一步机械搅拌均匀，然后将它们倒入模具中加压得到预定增强相含量的预制块，最后还要进行烘干和烧结。在预制块制备过程中，粘结剂是决定预制块质量的关键因素，下面介绍一下两种常用的粘结剂：a）硅胶粘结剂；b）磷酸铝粘结剂。

硅胶最早用作制备预制块的粘结剂，是一种高温粘结剂。表 9.3-7 是其成分配比。其配制方法为：水沸腾后加入聚乙烯醇保温溶化，随后依次加入硅溶胶和甘油。加热时其发生的转变为：200～500℃时形成非晶态；800℃时形成方

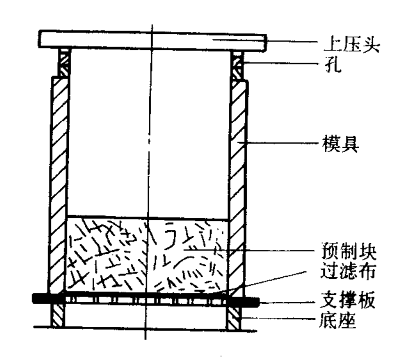


图 9.3-8 晶须预制块制备模具示意图

晶石 SiO_2；1 000℃时形成方晶石和磷石英 SiO_2 混合物。一般采用 800℃下烧结 1 h 的工艺使硅胶发生转变。硅胶粘结剂在加热时不会发生晶化或转变，粘结效果也较好，广泛应用于各类增强相预制块的制备中。

表 9.3-7 硅胶粘结剂成分配比

硅溶胶 /ml	聚乙烯醇 /g	甘油 /mL	水 /mL
1	1	1	15

预制块的压缩强度通常随加入的粘结剂的增多而增加。粘结剂过少不能有效地提高预制块的强度，过多则会使粘结剂与基体金属之间反应的产物太多，降低复合材料的性能。对碳化硅晶须预制块的研究表明，每克晶须中加入 2 mL 硅胶粘结剂最佳。

对大多数复合材料体系，硅胶粘结剂都是十分有效的，即在增加预制块强度的同时，不会对复合材料的性能造成损害。绝大多数的基体合金都不会与硅胶粘结剂发生明显的相互作用。但是基体合金中含有较多的 Mg 或 Li 等元素时，可能会与硅胶粘结剂中的有效成分 SiO_2 发生反应：

$$2SiO_2 + 2Al + Mg \longrightarrow MgAl_2O_4 + 2Si \quad (9.3\text{-}1)$$

$$SiO_2 + 2Mg \longrightarrow 2MgO + Si \quad (9.3\text{-}2)$$

磷酸铝粘结剂也是一种高温粘结剂，它不含有 SiO_2，因此不会与基体中的 Mg 和 Li 等元素发生化学反应。表 9.3-8 是其成分配比。其配制方法为：首先配制 $Al(OH)_3$ 与 H_3PO_4（85%）中 P/Al 原子比 1:23 的溶液，然后与 15 份水混合即可。其加热过程发生的转变为：200℃时成浆状非晶态；500℃时发生晶化，形成 B 型亚磷酸铝；800℃时形成 A 型亚磷酸铝，同时释放 P_2O_5 和 H_3PO_4；1 000℃时又重新转化成非晶态亚磷酸盐。在 800℃烧结 1 h 后磷酸铝粘结剂粘结效果已经较理想。

表 9.3-8 磷酸铝粘结剂成分配比

$Al(OH)_3$ 与 H_3PO_4（85%）中 P/Al 原子比 1:23/mL	水/mL
1	15

对硅胶和磷酸铝两种粘结剂制作的 SiC 晶须和碳纤维预制块的性能测试发现，使用硅胶的预制块发生分层破坏，而使用磷酸铝粘结剂的预制块发生剪切破坏，磷酸铝粘结剂的粘结能力更强。采用硅胶粘结剂时，内部的碳化硅晶须表面几乎没有粘结剂，而预制块的上表面和侧表面处的晶须表面能观察到大量的粘结剂；但采用磷酸铝粘结剂时，粘结剂在预制块中的分布比较均匀。此外磷酸铝粘结剂不会像硅胶粘结剂那样容易与 Mg、Li 等元素发生反应。

② 压力铸造最佳温度的选择　压力铸造过程中，预制块预热温度和熔体过热温度应视采用的基体合金而定。为使预制块浸渗完全，预制块温度和熔体过热温度有一个最佳的

范围。对 SiC_f/Al 复合材料体系，图 9.3-9 给出了铝合金和预制块最佳温度范围。可见用纯铝挤压碳化硅纤维预制块的温度范围窄。对于其他体系需根据基体和增强材料也可以计算出各自的合适温度范围。

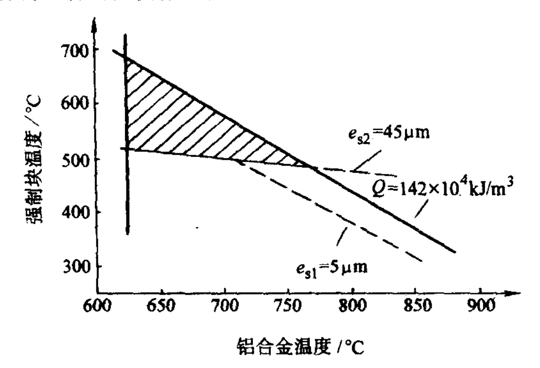


图 9.3-9　铝合金和预制块最佳温度范围

③ 最佳渗透压力的选择　可以根据毛细管模型，推导计算预制块临界渗透压的解析方法，毛细管模型如图 9.3-10 所示。由于纤维在复合材料中混乱分布，对一个平面，截切纤维各种角度的概率相同，如图 9.3-11 所示。

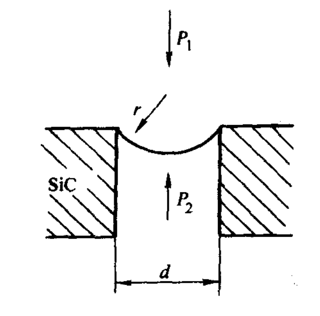


图 9.3-10　浸渗前沿铝合金受力示意图

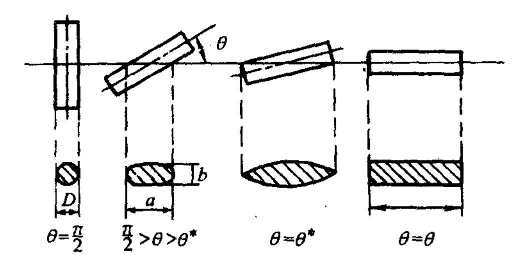


图 9.3-11　不同角度 SiC 晶须截面示意图

假设纤维在复合材料内按各角度分布的概率相同，纤维间隙形状为圆形，纤维间隙的平均直径为：

$$d=2\sqrt{\frac{S\ (1-V_f)}{\pi V_f}} \tag{9.3-3}$$

式中，S 为平面与纤维相截所得椭圆面积。

$$S=\frac{\theta^*\left[LD+\frac{\pi D^2}{4\sin\theta^*}\right]}{\pi}+0.25D^2\ln\left(\frac{1+\cos\theta^*}{1-\cos\theta^*}\right) \tag{9.3-4}$$

式中，D 为纤维直径；L 为纤维长度；θ^* 为平面与纤维相截得到椭圆的临界角度。

根据临界渗入压 $p^*=4\gamma/d$ 可得：

$$p^*=4\pi\gamma\sqrt{\frac{V_f}{1-V_f}}\frac{1}{\sqrt{0.079\,99(DL+39.28D^2)+9.21\pi D^2}} \tag{9.3-5}$$

以 SiCw 晶须预制块为例，$D=0.5\ \mu m$，$L=25\ \mu m$，$\gamma=0.8$ N/m（800℃），可以计算出 SiCw 体积分数为 20% 时，预制块的临界渗透压为 1.2 MPa。

通过上述关系还可以得到临界渗透压与纤维体积分数的关系，图 9.3-12 为三种不同纤维直径时由上式预测的铝熔体的渗透压力与纤维体积分数的关系。从图中可见，纤维较粗时（$d>20\ \mu m$），压力约 0.1 MPa，对于晶须，则需要相当大的压力（约 1～3 MPa）。

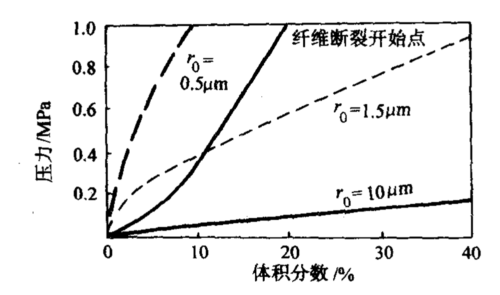


图 9.3-12　短纤维预制块临界渗入压与纤维尺寸和含量的关系

从临界浸渗压的计算和实验结果可以看出，对预制块晶须体积分数为 11%～16% 的复合材料，在大于 2 MPa 的压力下均能压铸出复合材料。复合压力是影响复合材料晶须体积分数和孔隙率的主要因素。复合压力减小，预制块变形较小，但复合材料孔隙率较大；复合压力增大有利于减小复合材料孔隙率，但容易造成预制块的变形。进一步研究发现，导致复合材料中晶须体积分数提高的主要原因是液态铝渗入预制块之前预制块在压力下被压缩；而导致复合材料孔隙率降低的原因是液态铝进入全部预制块后凝固时，高压作用下降低了孔隙率。如果将这两个压力分别控制，则可以分别控制复合材料体积分数和孔隙率。这就是二级加压工艺。在两级加压工艺中，必须保证的是在液态铝进入全部预制块后，并且在液态铝合金开始凝固之前，将第一级压力提高到第二级压力，否则将起不到二级加压的作用。其示意图如图 9.3-13 所示。对 SiCw/Al 复合材料来说，浸渗压力为 5 MPa 左右，而凝固时压力为 50～100 MPa。

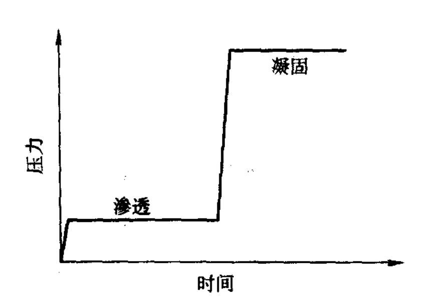


图 9.3-13　二级加压工艺示意图

2.2　原位自生法

原位自生法是指增强材料在复合材料制造过程中在基体中生成和生长的方法。增强材料可以共晶的形式从基体中凝固析出，也可通过元素之间的反应、合金熔体中的组分与加入的元素或化合物之间的反应生成。前者得到定向凝固共晶复合材料，后者得到反应自生复合材料。原位自生复合材料中基体与增强材料间的相容性好、界面干净、结合牢固，特别当增强材料与基体之间有共格或半共格关系时，能够有效地传递应力，界面上不生成有害的反应产物，因此这种复合材料有较优异的力学性能。

（1）定向凝固法

定向凝固法制造定向凝固共晶复合材料是在共晶合金凝固过程中，通过控制冷凝方向，在基体中生长出排列整齐的

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

类似纤维的条状或片层状共晶增强材料，而得到金属基复合材料的一种方法。控制不同的工艺参数，纤维状共晶的尺寸可在几毫米到几百微米范围内变化，含量可达百分之几到20%。一般而言，共晶组织长成杆还是片状主要取决于其体积分数与第二相的界面能。作为一种有效的增强材料希望共晶成杆状而不是片层状出现。这就要求在液相中有大的热梯度及低的共晶生长速率。大的热梯度和低的生长速率也有助于含有杂质和添加合金元素后的共晶也能定向凝固生长。

定向凝固共晶复合材料主要是作为高温结构材料研制的发动机叶片和涡轮叶片用材料，不但要求共晶有好的高温性能，而且基体也应该有优良的高温性能。到目前为止，研究得比较多仍是镍基和钴基合金，其增强材料主要是耐热性好、热强度高的金属间化合物、镍基、钴基定向凝固共晶复合材料。金属间化合物基定向凝固共晶复合材料还处于研究阶段。

定向凝固共晶复合材料存在的主要问题是：为了保证对微观组织的控制，需要非常慢的共晶生长速率，材料体系的选择和共晶增强材料的体积分数有很大的局限性。这些问题限制了进一步的研究及这种材料的应用。

(2) 反应自生法

反应自生法是20世纪80年代后期发展起来的制备金属基复合材料的有效方法，又分为金属定向氧化的Lanxide法、XD法、液相反应自生法，这些方法的共同特点是增强材料在基体中通过反应生成，而不是外加。

1) Lanxide法 Lanxide公司开发了一系列的方法，其中之一是定向氧化法，其实它也是液相反应自生法的一种、即将氧气通入铝熔体中，与之反应生成Al_2O_3，弥散在金属铝熔体中，成为增强材料。此过程的关键是Al_2O_3的均匀分布。

Lanxide的另一种方法称为PRIMEX法，其实质是金属无压浸渗到陶瓷预制块中。具体过程是将金属或合金锭置于石墨模中的陶瓷预制块上，将它们一起在氮气氛中加热到金属或合金的熔点以上，熔融金属自发地浸渗到陶瓷预制块中。为使熔融金属顺利渗透到多孔预制块中，消除氧化膜、改善润湿性、排除孔中吸附的气体（至少部分排除）至关重要，这常常靠基体中加入活性合金元素来达到，如在铝中加镁、钛等。

2) XD法 XD法是由Marrin Mariatta公司研究成功的一种固相反应自生法。其基本原理是将预期构成增强材料（通常为金属的化合物）的两种组分（元素）的粉末与基体金属粉末均匀混合，然后加热到反应温度以上，发生化学反应，生成粒径1 μm以下、均匀分布的弥散颗粒，反应放出热量，温度迅速升高．使反应继续下去，因此这种方法有时也称为自蔓延高温合成（SHS）法。

反应生成颗粒数量可通过加入反应元素的多少来控制、用这种方法能制造碳化物（SiC、TiC）、硼化物（TiB）、氮化物（TiN）等颗粒增强的铝基、钛基、镍基以及NiAl、TiAl等金属间化合物基复合材料，如TiC-Al、TiB_2-NiAl、TiB_2-TiAl等。常用这种方法制得颗粒含量很高的中间复合材料，然后与主要合金混合重熔，得到需要颗粒含量的复合材料。

3) 液相反应自生法 液相反应自生法的基本原理是在熔融金属基体中加入或通入能生成某种颗粒的元素或化合物，在一定温度发生反应，生成细小弥散的颗粒，形成复合材料。例如在熔体中加入钛元素，形成Al-Ti合金，加入碳或通入碳氢化物，与铝中的钛反应生成TiC颗粒：$Ti+CH_4 \rightarrow TiC+2H_2$。颗粒的大小、数量与工艺过程、反应元素加入量等密切相关。液相反应自生成法适用于铝、镁、铁等基体复合材料的制造。

2.3 共喷沉积法

近二十年来兴起的喷射共沉积工艺法以其特有的优越性将成为制备复合材料的一种新的技术。它是用惰性气体将液体金属雾化成微小的液滴，并使之向一定方向喷射，在喷射途中与另一路由惰性气体送出的增强相微细颗粒会合，共同喷射沉积在有水冷衬底的平台上，凝固成复合材料。

共喷共沉积法是制备各种颗粒增强金属基复合材料的有效方法，可以用来制造铝、铜、镍、铁、金属间化合物基复合材料。共喷沉积法的基本原理是：液态金属基体通过特殊的喷嘴，在惰性气体气流的作用下雾化成细小的液态金属流，喷向衬底，将颗粒加入到雾化的金属流中，与金属液滴混合在一起并沉积在衬底上，凝固成形金属基复合材料。共喷沉积法包括基体金属熔化、液态金属雾化、颗粒加入及与金属雾化流的混合、沉积和凝固等工艺过程。主要工艺参数有：熔融金属温度，惰性气体压力、流量、速度，颗粒加入速度、沉积底板温度等。这些参数都十分敏感地影响复合材料的质量。不同的金属基复合材料有各自最佳工艺参数组合，必须十分严格加以控制。

液态金属雾化是共喷沉积法制备金属基复合材料的关键工艺过程，它决定了液态金属雾化液滴的大小和尺寸分布、液滴的冷却速度。雾化后金属液滴的尺寸一般在10~300 μm，呈非对称统计分布。金属液滴的大小和分布主要决定于金属熔体的性质，喷嘴的形状和尺寸，喷射气流的参数等。液态金属在雾化过程中形成的液滴在气流作用下迅速冷却，大小不同的液滴的冷却速度不同，颗粒越小冷却速度越快。液态金属雾化后最细小的液滴迅速冷却凝固，大部分液滴处于半固态（表面已经凝固、内部仍为液体）和液态。为了使颗粒增强材料与基体金属复合良好，要求液态金属雾化后的液滴的大小有一定的分布，使大部分金属液滴在到达沉积表面时保持半固态和液态，在沉积表面形成厚度适当的液态金属薄层，以利于填充到颗粒之间的空隙，获得均匀致密的复合材料。

颗粒的连续均匀加入雾化金属液滴中对其在最终复合材料中的均匀分布十分重要，因此必须选择合适的加入方式、加入时间、加入方向和颗粒喷射器的结构。加入量和加入速度应该稳定，颗粒加入量的波动直接影响金属基复合材料中颗粒含量的变化和分布的均匀性，进而造成材料组织及性能的不均匀。

雾化金属液滴与颗粒的混合、沉积和凝固是最终形成复合材料的关键过程之一。沉积和凝固是交替进行的过程，为使沉积和凝固顺利进行，沉积表面应始终保持一薄层液态金属膜，直到过程结束。为了达到沉积-凝固的动平衡，要求控制雾化金属流与颗粒的混合沉积速度和凝固速度，这主要可通过控制液态金属的雾化工艺参数和稳定衬底的温度来实现。

共喷沉积法的装置主要由熔炼室、雾化沉积室、颗粒加入器、气源、控制台等组成，最核心部分是雾化室中雾化用喷嘴和沉积衬底。

共喷沉积法作为一种制备颗粒增强金属基复合材料的新方法已逐步受到各国科技界和工业界的重视，正逐步发展成为一种工业生产方法，它具有下述特点。

1) 适用面广 可用于铝、铜、镍、钴等有色金属基体，也可用于铁、金属间化合物基体；可加入SiC、Al_2O_3、TiC、Cr_2O_3、石墨等多种颗粒；产品可以是圆棒、圆锭、板带、管材等。

2) 生产工艺简单、效率高 与粉末冶金法相比较不必先制成金属粉末。然后再与颗粒混合、压型、烧结等工序，而是快速一次复合成坯料，雾化速度可达25~200 kg/min，

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

沉积凝固迅速。

3) 冷却速度大。金属液滴的冷却速度可高达 $10^3 \sim 10^6$ K/s，所得复合材料基体金属的组织与快速凝固相近，晶粒细、无宏观偏析、组织均匀。

4) 颗粒分布均匀。在严格控制工艺参数的条件下颗粒在基体中的分布均匀。

5) 复合材料中的气孔率较大。气孔率在 2% ~ 5% 之间，但经挤压处理后可消除气孔，可获得致密材料。

喷射共沉积是一个较复杂的过程，与金属的雾化情况、沉积凝固条件和增强相的送入角度等有关，过早的凝固则不能复合，而过迟的凝固则使增强相发生上浮下沉而分布不均。此法优点有：工艺快速，沉积速度可以达到 4 ~ 10 kg/min，可获得较大的毛坯；工艺过程连续，便于实现自动化；由于应用快速凝固技术，增加了合金元素的固溶度，金属的大范围偏析和晶粒粗化可以得到抑制；增强颗粒与基体间无界面反应过渡层，不存在偏聚现象；界面结合主要为机械结合，避免复合材料发生界面反应，界面反应完全受到控制。增强相分布均匀，可以获得细小的非平衡组织，而且颗粒加入量可以随时控制和调整；由于在惰性气体气氛中进行，材料氧化程度小；增强相与基体混合充分、均匀。但这一新方法还存在不少问题，出现原材料被气流带走和沉积在设备器壁上等现象而损失较大，还有复合材料气孔率高以及容易出现疏松情况。特别是增强相的体积百分比难于提高等，还有待进一步解决。另外设备的一次性投资很大，难以推广使用。

2.4 粉末冶金法

粉末冶金法，是一种固态状态下制备金属基复合材料的方法。这种方法主要用来制造短纤维、晶须和颗粒作为增强相的 MMCs。基体金属粉末与短纤维、晶须或颗粒均匀混合，然后压制再烧结，可获得理论密度的 MMCs。用粉末冶金方法制备复合材料的步骤包括：①粉末筛分；②粉末与增强体混合；③将增强体与基体粉末的混合体压至近 75% 的密度；④除气；⑤最终的挤压、锻造、轧制或其他热加工方法使之团结。与其他方法相比，粉末冶金方法具有一些独特的优点：①与搅拌铸造法相比，使用温度较低，这样减少了基体与增强体之间的界面反应，减少了界面上硬质化合物的生成，所制得的 MMCs，具有较好的力学性能；②采用粉末冶金方法，增强相的体积分数不受限制；③能够制备一些其他方法不能制备的 MMCs。

这种制备方法也存在一些问题：①金属粉末成本高，增强相与粉末混合时易产生爆炸；②设备造价昂贵；③制品受尺寸限制；④用粉末冶金法制备 MMCs，一般都存在内部组织不均匀性，等等。近年来，针对以上这些问题，在粉末冶金法基础上又发展了热等静压（HIP）、机械合金化（MA）等新方法。

粉末冶金是最早用来制造金属基复合材料的方法。用粉末冶金法可以制造复合材料坯料，供挤压、轧制、锻压、旋压等二次加工后制成零部件，也可直接制成复合材料零件。粉末冶金也被用来制造钛基、金属间化合物基复合材料。基体粉末和颗粒（晶须）增强材料的混合均匀以及基体粉末的防止氧化是整个工艺的关键。

对粉末冶金工艺来说，对粉末处理，是保证粉末质量的一个重要手段，其中包括筛分、静电分离、气体分离、化学处理等。由于粉末受气体污染后会形成表面氧化膜，在致密化过程中将阻碍颗粒间的结合，形成原始粉末颗粒边界，从而导致颗粒间的断裂和降低材料的强度和塑性。而事实上在近几年的实践中，已发现由于粉末受气体污染而在形成和热处理过程中形成热诱导空洞，导致微裂纹的产生，严重降低了材料的性能。使用在高温条件下的合金粉末的脱气处理工艺成为粉末处理的一个新热点。

该工艺适于制造 SiCp/Al、SiCw/Al、Al_2O_3/Al、TiB_2/Ti 等金属基复合材料零部件、板材或锭坏等。常用的增强材料有：SiCp、Al_2O_3、SiCw、B_4Cp 等颗粒、晶须及短纤维等。常用的基体金属有：Al、Cu、Ti 等。粉末冶金制备的 SiCp/Al 复合材料中，基体与增强体之间存在多种界面类型。除了少数干净界面、台阶界面外，具有纳米厚度的界面微区在材料中占大多数。界面微区是铝多晶体，而且微区中存在镁元素富集，并分布着点状的 $MgAl_2O_4$ 氧化物。还可以用粉末冶金法制备 SiC 增强铁基复合材料，随着 SiC 颗粒含量的增加，将会导致密度、硬度略有降低，强度及冲击韧性降低较多，但抗磨损性能有所提高，尤其镀镍 SiC 能显著提高材料抗磨损性能。当 SiC 含量为 5% ~ 10%，复合材料耐磨性可提高 10 ~ 20倍。用快速凝固技术和粉末冶金结合起来的方法制备 SiC 颗粒增强锌基复合材料（ZMC），复合材料具有优良的耐磨性。将工业还原铁粉、Al_2O_3 颗粒、炭粉及某种适量粘接剂，通过粉末冶金方法在高温下进行烧结，制备了 Al_2O_3 颗粒增强 Fe 基复合材料。烧结中，Al_2O_3 颗粒与 Fe 基界面生成了中间相，使结合强度提高。复合材料硬度、耐磨性超过相同含量的碳钢材料。

用化学镀在纳米碳管表面镀覆了铜及镍，并用粉末冶金法制备纳米碳管增强铜基复合材料，结果表明，不同的工艺参数对复合材料的性能有不同的影响，相对其他参数，纳米碳管体积分数显著影响复合材料的综合性能，纳米碳管体积含量在 12% 左右时，复合材料的致密度和硬度达到较好的综合值。较好的粉末冶金工艺是：先化学镀镍，再球磨混合 120 min，然后在 450 ~ 500 MPa 压力下保持 5 min，在 850℃ 真空炉中烧结 120 min，将坯料包铜皮轧制，变形量 40% ~ 50%，然后 600℃ 退火 120 min 成型。

编写：耿　林（哈尔滨工业大学）
吴　昆（哈尔滨工业大学）

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

第4章 金属基复合材料的热处理与成型加工

1 金属基复合材料的强化热处理

金属基复合材料（Metal Matrix Composite，MMC）是由金属和增强体通过一定的工艺复合而成的新型结构材料。这种材料具有较高的比强度、比刚度以及良好的抗蠕变性和耐高温性能，所以它从20世纪60年代问世以来，一直备受材料界和工程界的重视。目前常见的复合材料基体金属有铝合金、镁合金、钛合金、镍合金等。而优化金属基复合材料性能的重要手段之一就是时效强化，时效问题是这些材料进入实用化过程中所必须面对的工程问题之一。因此，有必要了解常见的铝合金基复合材料、镁合金基复合材料和钛合金基复合材料的强化热处理。

1.1 铝基复合材料的强化热处理

铝合金基复合材料，由于铝合金基体是面心立方结构，具备良好的塑性和韧性，加之优良的易加工性、工程可靠性和价格低廉等优点，使得铝基复合材料在航空、航天及汽车工业领域中被广泛应用，并且成为许多应用领域中最具商业吸引力的材料。

金属基复合材料的增强体按形态可以分为长纤维、短纤维、晶须和颗粒等几种常见形式。而铝基复合材料中基体部分的性能对复合材料的性能影响很大，故基体一般选用可时效强化的铝合金作为基体。它可分为可时效硬化变形铝合金（包括锻铝LD、硬铝LY和超硬铝LC）和可时效硬化铸造铝合金ZL（图9.4-1）。

(1) 铝合金的时效强化处理

在介绍铝基复合材料及其基体合金时效行为之前，有必要对二元铝合金的时效强化理论作一简要回顾。铝合金强化热处理形式是淬火时效。淬火时效的目的是通过铝合金在淬火及时效过程中组织及性能的变化，增加合金的塑性变形抗力，提高了强度和硬度。首先通过高温加热使铝合金中的强化相溶入基体中，这种处理称为固溶处理。随后快速冷却，以抑制强化相在冷却过程中重新析出，从而获得一种过饱和的以铝为基体的 α 固溶体。获取过饱和固溶体的前提是合金中的强化相在铝中的溶解度应随温度的增加而明显提高（正如二元铝合金相图9.4-1所示），否则，就达不到固溶处理的目的。经淬火处理获得的单一相的过饱和固溶体 α_1，放置在室温下或加热到低于溶解度曲线的某一温度并且进行保温，随之第二相（沉淀相）或溶质原子偏聚区（GP区）从该过饱和固溶体中析出，则合金产生脱溶时效。析出相往往不是相图中的平衡相，而是亚稳相或溶质原子的偏聚区。通过X射线及电子显微镜研究证明，合金脱溶的一般顺序如下：

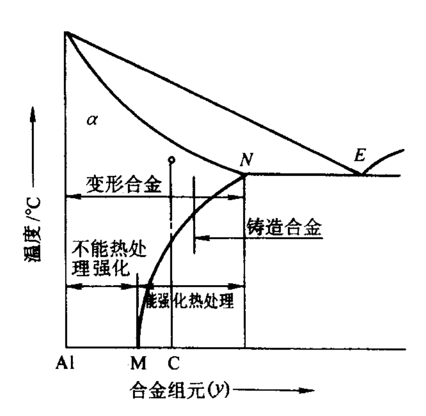


图9.4-1 溶解度变化的二元铝合金相图和铝合金分类

$$\underbrace{\text{过饱和固溶体}\rightarrow\text{偏聚区}}_{\text{预脱溶期}}\text{（或称GP区）}\underbrace{\rightarrow\text{过渡相（亚稳相）}\rightarrow\text{平衡相}}_{\text{脱溶期}}$$

例如，Al-Cu合金的时效沉淀相的析出顺序可以表示成：过饱和固溶体→GP区→θ''→θ'→θ ($CuAl_2$)。值得注意的是，上面所概括的四个时效阶段并非在任何时效温度都会发生，也不是时效析出，一定得首先形成GP区。一般而言，增加晶体缺陷，使新相易于形成，脱溶速度加快。例如，GP区的形成与空位有关，而过渡相形成主要决定于位错密度。铝合金时效分为自然时效和人工时效两种，其工艺流程如图9.4-2所示。自然时效主要获得GP区，人工时效则是析出沉淀相。

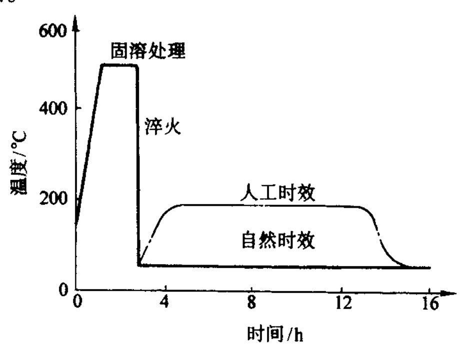


图9.4-2 铝合金时效工艺流程图

时效强化的第一个条件是合金元素在铝中要有较大的溶解度，而且溶解度随温度的提高而增加（如图9.4-1所示）；第二个条件是在时效过程中能形成GP区和过渡相，并能在基体中造成明显的点阵畸变。只有具备这两方面的条件，才能获得显著的时效硬化。Al-Cu、Al-Cu-Mg、Al-Mg-Si、Al-Zn-Mg-Cu及Al-Li系合金的沉淀产物时效硬化作用大，是目前可热处理强化的主要铝合金系。

传统的Al合金的时效行为通过几代科技工作者的努力已经十分清楚。但加入增强体后，情况就变得不再那么简单。下面介绍铝合金基复合材料时效机制和变化特点及影响因素，列出了一些常用的铝合金基复合材料热处理工艺规范。

(2) 铝合金基复合材料的时效强化特点和机制

对于铝合金基复合材料而言，增强体的加入不能从根本上改变复合材料基体合金的时效沉淀过程，无论是在基体合金还是在复合材料中，析出相的形貌特征都是一致的，而且复合材料中基体合金的时效沉淀过程和时效析出序列没有改变。这可以从图9.4-3的SiCw/2124Al复合材料和其基体合金DSC曲线可以观察到：虽然复合材料的脱溶温度降低，但是同一合金的复合材料与其基体合金的DSC曲线形状并无明显差异，其放热峰的个数是完全一致的。这说明复合材料和

基体合金的析出相及析出顺序并无本质上的区别。其复合材料的时效析出顺序和 Al－Cu 系列合金一样为：过饱和固溶体→GP 区→ 亚稳态相 S′ →稳态相 S（Al_2CuMg）。

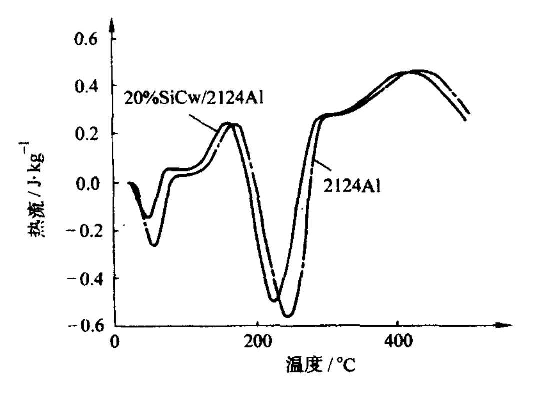


图 9.4-3　SiCw/复合材料和 2124Al 合金的 DSC 曲线

与铝合金时效不同的是：由于增强体的加入，铝合金基复合材料的时效硬化过程被加速，峰值时效时间均明显比基体合金提前，促进复合材料的时效动力学进程（如图 9.4-4 所示）。此外，增强体的加入抑制或延缓 GP 区的形成。

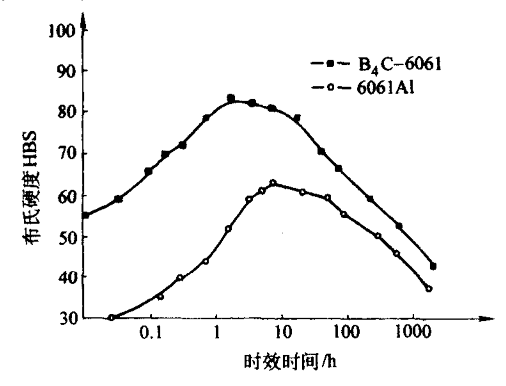


图 9.4-4　6061Al 合金和 B_4C/6061Al 复合材料的时效硬化特性

这个时效硬化过程加速的原因普遍被认为与复合材料中高密度位错有关。在金属基复合材料中，由于增强相和基体合金之间存在较大的线胀系数差，从而诱发产生高密度位错。这个高密度位错从两个方面影响着复合材料的时效过程。首先，这些位错为某些沉淀强化相（例如强烈依赖于位错等缺陷形核的过渡相 S′β′）提供非均匀形核的有利场所，降低了这些沉淀相形成的激活能，促进其沉淀相析出。其次，这些位错作为短路扩散的通道，通过提高溶质原子的扩散速度，促进沉淀相的形核和与长大。最终使复合材料的时效过程得到加速。事实上，位错的上述两个方面的作用在铝合金复合材料时效过程中往往同时发生，微观上表现为沉淀强化析出动力学过程的加快，在宏观上则表现为复合材料硬化过程的加速。

(3) 影响复合材料时效强化的因素

影响铝基复合材料的时效行为的因素有：①基体合金的化学成分；②时效温度；③ 增强体的类型、大小、形状和体积分数；④复合材料的制造方法。

1) 基体合金的化学成分　对于铝合金基复合材料而言，增强体的加入既不能从根本上改变复合材料中基体合金的时效沉淀过程，也没有改变复合材料的析出相的形貌特征和时效析出顺序。而合金的沉淀硬化能力除与淬火及时效规范有关外，更重要的是决定于合金的性质，即合金成分。所以研究铝基复合材料时效处理行为为需要明确不同合金成分的铝合金沉淀相和其相应的脱溶序列。铝合金的成分不同，其析出相和时效析出顺序也各不相同。表 9.4-1 和表 9.4-2 分别列出了主要铝合金系的沉淀产物和时效析出顺序。

表 9.4-1　主要铝合金系的沉淀产物

合金系	沉淀产物	性质	用途
Al－Mg	球形 GP 区 β′ β（Mg_5Al_3）	过渡相，半共格六方结构 平衡相，非共格面心立方	不锈铝
Al－Cu	圆盘形 GP 区 圆盘形 θ″ 片状 θ′ θ（Al_2Cu）	过渡相，共格正方结构 过渡相，半共格正方结构 平衡相，非共格体心正方	铸铝
Al－Cu－Mg	棒状 GP 区 S′（Al_2CuMg） S（Al_2CuMg）	过渡相，半共格正交结构 平衡相，非共格正交结构	硬铝
Al－Mg－Si	针状 GP 区		锻铝和铸铝
	棒状 β′（Mg_2Si） 片状 β（Mg_2Si）	过渡相，半共格六方结构 平衡相，非共格面心立方	
Al－Zn－Mg－Cu	球形 GP 区 η′ η（$MgZn_2$） T′ T	过渡相，半共格六方结构 半共格过渡相 平衡相	超硬铝

表 9.4-2　主要铝合金系脱溶序列

合金系	脱溶序列及平衡脱溶相
Al－Cu	GP 区（盘状）→θ″→θ′→θ（Al_2Cu）
Al－Ag	GP 区（球状）→γ′→γ（$AlAg_2$）
Al－Zn－Mg	GP 区（球状）→η′→η（$MgZn_2$）or GP 区（球状）→T′→T（$Al_2Mg_3Zn_3$）
Al－Mg－Si	GP 区（杆状）→β′→β（Mg_2Si）
Al－Cu－Mg	GP 区（杆状或球状）→S′ →S（Al_2CuMg）

2) 时效温度　时效温度是复合材料时效强化处理的最重要的参数之一。温度升高，原子活动能力增强，脱溶速度加大，但温度过高，合金的过饱和度减小，脱溶相和母相的自由能差变小，这又使脱溶速度降低。所以选择合适的时效温度对铝合金基时效处理是非常关键的。

一般而言，复合材料的自然时效过程滞后于基体合金，而人工时效硬化过程提前于基体合金。这是因为沉淀析出相的种类随着时效温度升高发生了变化（又 GP 区转化为 β′）。

提高时效温度（通常为达到或接近相应基体合金正常的时效温度），复合材料呈现与基体合金时效相近的规律，只是其硬化程度呈现较基体合金明显加速的趋势，推进程度因基体合金种类差异而不同。例如：15Vol%SiCw/6061Al 复合材料 160℃和 13.2Vol%SiCw/2124Al 复合材料 177℃的峰值时效

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

时间分别由基体合金 14～16 h、12 h 降低到为 4～5 h 和 4 h。

时效温度显著影响着复合材料时效强化行为（见图 9.4-5）。随着时效温度升高，强化相的脱溶速度加快，复合材料时效进程变快，达到峰值时效时间缩短。此外，随着温度的升高，固溶体的过饱和程度减少，从而形成沉淀相的数量将会减少，因此时效峰值也会降低。

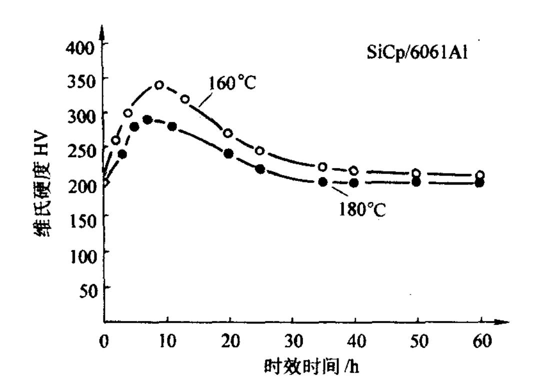


图 9.4-5 SiCp/6061Al 复合材料的时效硬化曲线

3）增强体的类型、体积分数及尺寸大小　增强体的类型和铝合金基复合材料的时效行为密切有关。众所周知，当某些增强物加入某个传统的基体材料后会引起基体组织发生某些界面反应，特别是某些活性元素如 Mg 等的加入，会加重界面反应，从而改变复合材料的时效性能。例如：对 SiCp/6061Al 和 Al_2O_3/6061Al 两类复合材料进行了研究，发现两类复合材料的峰值时效时间几乎完全相同，但前者的硬化能力较后者时效硬化能力更大，这是由于 6061Al 的 Mg 元素易与 Al_2O_3 颗粒发生界面反应生成 $MgAl_2O_4$ 尖晶石，消耗了 6061Al 合金中做为强化元素的 Mg，使强化相的含量减少，从而减弱了复合材料的时效硬化能力。

增强体含量显著影响着复合材料时效硬化行为，并且高体积分数对复合材料的时效影响不同于低体积分数，这可由图 9.4-6 加以说明。较低体积分数（5% 和 10%）复合材料的时效硬化曲线与基体合金相似，峰值时效时间较基体合金有所缩短。这是因为，提高增强体的体积分数，有利于使复合材料中的位错密度增加，导致 GP 区及 β′ 相的长大加速，利于复合材料时效加速。而高体积分数（20%、30% 和 40%）复合材料时效硬化曲线与基体合金明显不同，特别是增强体体积分数为 30% 和 40% 时复合材料几乎没有时效硬化现象，这是由于过多的 SiC 晶须的引入抑制了 GP 区及析出相的形成。

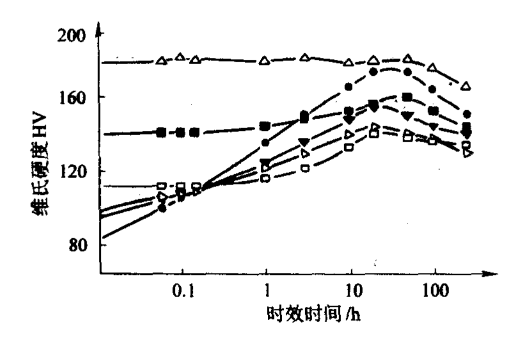


图 9.4-6 SiCp/7075Al 复合材料 120℃时效硬化曲线

•7075Al；▹5Vol%；▾10Vol%；▫20Vol%；▪30Vol%；▵40Vol%SiCp

增强体尺寸级别影响着复合材料时效行为。细小的亚微米级的增强体与通常微米级的颗粒增强复合材料的析出机制截然不同。对于亚微米级增强复合材料而言，无论在低温或高温时效，还是体积百分数增加，复合材料的硬化过程均较基体合金慢，亚微米级复合材料时效析出过程均被抑制。此现象可以从 35% SiCp/6061Al 亚微米级复合材料及基体在 170℃的时效硬化曲线得到验证（见图 9.4-7）。对于亚微米级的增强体加入到基体中具有明显强化作用，使复合材料的硬度水平较基体合金提高，这不是因为基体被时效强化了，而是亚微米颗粒作用。并且细小颗粒加入对基体合金的析出过程有明显的抑制作用。

铝合金基复合材料的制备方法及其界面性能和铝合金基体的成分密切相关，会直接影响复合材料的时效硬化行为。铝合金基复合材料制备中，如果用经过高温焙烧的 SiC 颗粒、晶须或硅酸铝纤维作增强体，Mg 会与 SiCp（w）表面形成的 SiO_2 氧化层及硅酸铝纤维或颗粒中的 SiO_2 发生界面反应，生成 $MgAl_2O_4$ 或 MgO。MgO 和 $MgAl_2O_4$ 的生成取决于其合金中 Mg 的浓度。低浓度时倾向于形成 $MgAl_2O_4$，高浓度（>4%）时易形成 MgO。界面反应对复合材料的时效硬化行为会产生显著的影响。此外，挤压铸造方法制备复合材料时，其预制件在高温下需具备一定的刚性，以保持复合时形状的完整性。这就需要某种高温粘合剂如各种以 SiO_2 和 Al_2O_3 为基的混合物来粘接增强物，这些粘接剂往往是通过悬浮液注入，然后沉积或沉淀在纤维上，典型情况下预制件含有大约 5%～10% 的粘接剂。由于粘接剂的存在，在锻铝复合材料的挤压浸渗过程中，SiO_2 迅速受到熔融 Mg 的作用，在纤维和基体的界面处发生界面反应。如果 Mg 含量足够高时，会使某些非时效硬化基体如 Al－Mg 基复合材料由于界面反应生成游离 Si 相，使得复合材料呈现出时效硬化特性，影响到界面性能以及复合材料的时效硬化特征。有可能造成复合材料时效硬化过程的加速及达到时效峰值所需时间的缩短都不明显。这可能是界面反应使复合材料中的 Mg 消耗于生成尖晶石的反应中，基体中因 Mg_2Si 量的减少导致复合材料时效硬化能力显著降低。

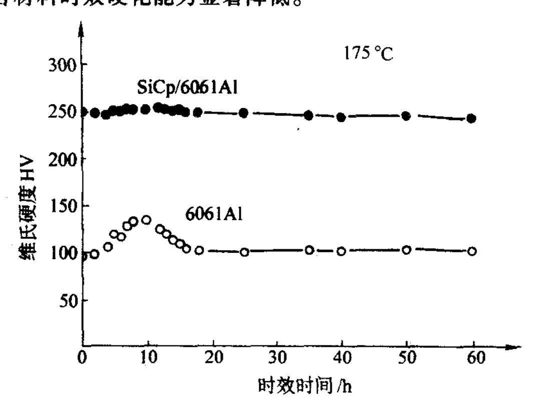


图 9.4-7 35% SiCp/6061Al 亚微米级复合材料和 6061Al 合金的时效硬化曲线

（4）铝基复合材料的时效热处理工艺

铝合金基复合材料的时效处理工艺不能简单地借用基体合金的处理工艺，对某一特定铝合金基复合材料，必须综合考虑材料的制备工艺、基体合金成分、增强体性能及时效条件等诸多因素对其时效特性的影响，制定适合铝合金基复合材料的时效规范。表 9.4-3 列出了一些常用的铝合金基复合材料的时效热处理工艺。

（5）复合材料时效强化后的性能

铝合金基复合材料时效强化热处理后，强度、硬度和塑性都发生变化。表 9.4-4 列出了经过时效强化后复合材料的力学性能。

表9.4-3 铝合金基复合材料时效热处理工艺

复合材料	制备方法	增强体尺寸/μm	增强体含量[①]/%	固溶		时效	
				温度/℃	时间/h	温度/℃	峰值时效时间/h
SiCp/ 2024Al	粉末冶金+挤压	20	5、10、15（质量分数）	490	1	170	5
	挤压		20（质量分数）				
SiCp/2024Al	挤压铸造	49	5（质量分数）	500	2	170	15
SiCp/2024Al	挤压铸造	49	10（质量分数）	500	2	170	13
SiCp/2024Al	挤压铸造	49	20（质量分数）	500	2	170	9
SiCw/2024Al	挤压铸造	—	27	520	1.5	170	13.8
SiCw/2024Al	粉末冶金+挤压	—	25	490	2	190	
SiCw/2014Al	挤压铸造+挤压	—	15	495	2	120	6
SiCw/2014Al	挤压铸造+挤压	—	15	495	2	150	6
SiCw/2014Al	挤压铸造+挤压	—	15	495	2	170	4
SiCw/2014Al	挤压铸造+挤压	—	15	495	2	200	2
($Al_2O_3+SiO_2$)/336Al	挤压铸造	—	10	520	9	205	4
($Al_2O_3+SiO_2$)/336Al	挤压铸造	—	15	520	9	205	3~4
($Al_2O_3+SiO_2$)/336Al	挤压铸造	—	20	520	9	205	3~4
SiCp/6061Al	挤压铸造	85	50	557	2	160	5
SiCp/6061Al	挤压铸造	30	50	557	2	160	5
SiCp/6061Al	挤压铸造	14	50	557	2	160	3
SiCp/6061Al	搅拌铸造	14	15	520	1	160	8
SiCp/6061Al	挤压铸造	—	17、26、32	520	1	170	10
SiCw/6061Al	挤压铸造+热挤压	—	20	520	1	170	10
Al_2O_3p/6061Al	粉末冶金+挤压	0.3	10	530	1	—	—
SiCp/6013Al	反应熔渗法	200、45、25	48.2、49.6、49.6	495	4	170	10
SiCp/6063Al	粉末冶金+挤压	20	5、10、15、20	525	1	150	5
SiCp/7075Al	喷射沉积+热挤压	14	15（质量分数）	470	1	120	24
SiCp/7075Al	热压	12.5	5、10、20、30、40	470	1	120	13~14
SiCp/7020Al	搅拌铸造	40~100	5（质量分数）	540±10	2	170	18
SiCp/7020Al	搅拌铸造	40~100	10（质量分数）	540±10	2	170	15
SiCp/7034Al	粉末冶金+挤压	—	15（质量分数）	490	4	120	24
SiCw/Al-Li-Cu-Mg-Zr	挤压铸造+挤压	—	22	530	0.67	160	40
SiCw/Al-Li-Cu-Mg-Zr	挤压铸造+挤压	—	22	530	0.67	190	12~15
SiCw/Al-Li-Cu-Mg-Zr	挤压铸造+挤压	—	22	530	0.67	220	2.5~3
SiCp/Al-Cu-Mg-Si	新型液态搅拌	10	10	535	5	170	8~16
($Al_2O_3+SiO_2$)/Al-Cu-Si	挤压铸造	—	8、16	550	7	140 205	25 5
SiCp/Al-Mg-Si-Cu	熔炼和液态模锻	10	5、10	510	6	150	8
SiCp/Al-Mg-Si-Cu	新型液态搅拌	—	10	535	5	170	12
($Al_2O_3+SiO_2$)/Al-Mg-Si-Cu	热压	12.5	20	515	1	190	0.5
($Al_2O_3+SiO_2$)/Al-Mg-Si-Cu	液态浸渗法	—	10、20、30	500	1.5	200	8
($Al_2O_{3f}+C_f$)/Al-Mg-Si-Cu	挤压浸渗法	—	20	510	4	170	4~8
SiCp/Al-Cu-Mn	半固态搅拌铸造	10、20、40	5、10、15（质量分数）	520~530	9	175	5

① 未注明者均为体积分数。

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

表 9.4-4 铝合金基复合材料时效强化后的力学性能

材料	弹性模量 /GPa	屈服强度 /MPa	拉伸强度 /MPa	伸长率 /%
25%SiCp/6013Al-T6	121	469	565	4.3
25%SiCp/6061Al-T6	119	427	496	4.1
25%SiCp/6091Al-T6	117	396	486	5.5
25%SiCp/7475Al-T6	117	593	655	2.5
25%SiCp/2124Al-T4	117	496	738	5
20%SiCp/6061Al-T6	97	415	498	6
10%Al_2O_3/6061Al-T6	81	296	338	—
15%Al_2O_3/6061Al-T6	87	317	359	—
20%Al_2O_3/6061Al-T6	98	359	379	—
15%SiCp/6061Al-T6	91	342	364	—
15%SiCp/6061Al-T4	98	405	460	—
20%SiCp/6061Al-T4	105	420	500	—
25%SiCp/6061Al-T4	115	430	515	—
10%Al_2O_3/2014Al-T6	84	483	517	—
10%Al_2O_3/2014Al-T6	92	476	503	—

1.2 镁合金基复合材料的强化热处理

镁合金具有低密度、高比强度、高比刚度、高阻尼性能、优良的加工性能和优良的铸造性能，但是镁合金的低硬度、低强度、低模量、低磨损抗力和高线胀系数等限制了它的广泛应用，而非连续增强镁基复合材料消除或减轻了镁合金的这些不足之处，是继铝基复合材料之后的又一具有竞争力的轻金属基复合材料，由于其具有高的比刚度和热导率，在某些方面，其性能甚至超过了铝基复合材料，在航空航天及汽车工业中有广泛的应用前景，是当今高技术领域中最有希望采用的金属基复合材料之一。近年来，随着非连续增强镁基复合材研究步伐的加快，为了使镁基复合材料能更广泛地应用，对镁基复合材料的热处理强化便显得尤为重要。与传统合金相比，非连续增强体（如短纤维、晶须和颗粒）增强金属基复合材料在要求高强度和高刚度材料的应用上更具吸引力。不同于连续增强金属基复合材料中，长纤维主要影响着复合材料的性能，而非连续增强复合材料中的基体对复合材料的性能有更多的影响。大多数非连续增强复合材料中基体轻金属可时效硬化，因此，时效处理可以用来发挥复合材料的最佳性能。铝基复合材料的时效行为已经被广泛地研究，这些研究结果表明在复合材料时效过程中，复合材料时效动力学和时效硬化率主要依赖于增强体的尺寸、形状和体积分数以及材料的制备方法、第二相、时效温度和基体增强体的界面特性等。表 9.4-5 为一些常见二元镁合金析出相。

表 9.4-5 常见二元镁合金析出相的特点

合金系	最大固溶度 /%	析出相	熔点 /℃
Mg-Al	12.7	$Mg_{17}Al_{12}$	437
Mg-Zn	8.4	MgZn	347
Mg-Ca	2.2	Mg_2Ca	714
Mg-Ce	0.74	$Mg_{18}Ce$	611
Mg-Nd	3.6	$Mg_{18}Nd$	580
Mg-Th	5.0	$Mg_{33}Th$	772
Mg-Y	12.0	$Mg_{24}Y_5$	620
Mg-Bi	8.85	Mg_3Bi_2	823
Mg-Si	约 0	Mg_2Si	1 087
Mg-Sb	约 0	Mg_3Sb_2	1 245
Mg-Sn	14.85	Mg_2Sn	772
Mg-Sr	约 0	$Mg_{17}Sr_2$	606

镁合金室温和高温力学性能有三种强化途径：①固溶强化；②析出强化；③弥散强化。研究表明，影响镁合金力学性能的合金元素主要可分为三类：①同时增大强度和塑性的元素，其作用效果顺序如下：Al、Zn、Ca、Ag、Ce、Ni、Cu、Th（强度增大）；Th、Ca、Zn、Ag、Ce、Ca、Al、Ni、Cu（塑性增大）；②稍微增大强度，主要增大塑性的元素，Cd、Ti、Li；③提高强度效果明显，但使塑性降低的元素：Sn、Pb、Bi、Sb。提高镁合金蠕变性能的主要途径为：①在晶界析出细而弥散的析出相，阻止晶界滑移；②增大晶粒尺寸，以增大扩散距离，使晶界扩散作用降低；③通过固溶强化增大基体的弹性模量。已经发现，RE（如 Ce、Nd、Y）Th、Si、Ca、Sr、Ba、Sb 等能够提高镁合金的蠕变强度，加入这些元素的镁合金具有良好的高温性能的原因在于：①形成的析出相含有大量 Mg 原子，例如，$Mg_{12}Ce$、$Mg_{12}Nd$、$Mg_{23}Th_6$、$Mg_{24}Y_6$，所以，对于给定合金加入量，加入这些元素使析出相的体积分数变得更高；②这些析出相的熔点较高，其热稳定性更高；③RE、Th、Y 等元素其熔点相对更高，为 798～1 663℃，它们在镁基体中扩散相对更慢，而镁的常见强化元素 Al、Zn 的熔点则相对更低。

通过固溶处理和时效处理能够最大限度地发挥析出强化效应，但是由于压铸件不可热处理而受到了限制，并且，随着温度的升高，析出相要发生粗化，间距增大，最后溶于基体中，与析出相不同的是，由于熔点更高和不溶于基体，弥散体的热稳定性更高，因此近年来出现的弥散强化镁合金的力学性能可以保持到列高的温度，同时，由于位错的阻碍，以及再结晶和晶粒生长造成的软化受到弥散体的钉扎作用而阻止，弥散强化镁合金的蠕变性能更高。

（1）铸造镁合金基复合材料的强化热处理

采用挤压铸造方法制备了 20% SiCw/AZ91 镁基复合材料。为了防止基体合金中晶界处的低熔点化合物的熔化，AZ91 镁合金及 SiCw/AZ91 镁基复合材料的固溶处理采用两段加热法，即先加热到380℃保温 2 h，再加热到 415℃保温 24 h。时效温度为 175℃，时效时间为 0～200 h，时效处理后复合材料性能变化如图 9.4-8 所示。

图 9.4-8 是基体合金和复合材料在 175℃下时效硬度随时效时间的变化关系，两种材料在达到峰时效之前硬度随时效时间的延长而单调增加，之后缓慢减小。复合材料在 40 h 达到峰时效而基体合金则需要 70 h，这表明在 175℃ 时效时，复合材料相比基体合金时效硬化加快了。图 9.4-9 是复合材料和基体合金时效温度对峰时效时间的影响，对于两种材料随着时效温度的提高，峰时效时间明显减少，这可能是由于时效温度增加，使时效硬化动力学加快。同时在所有的温度下，复合材料比基体合金达到峰时效时间显著减少。

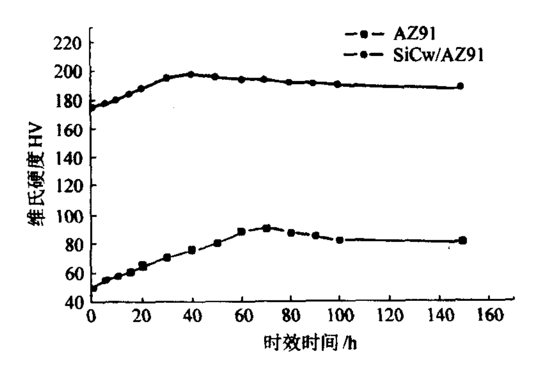


图 9.4-8 AZ91 合金和 SiCw/AZ91 复合材料在 175℃下时效硬化曲线

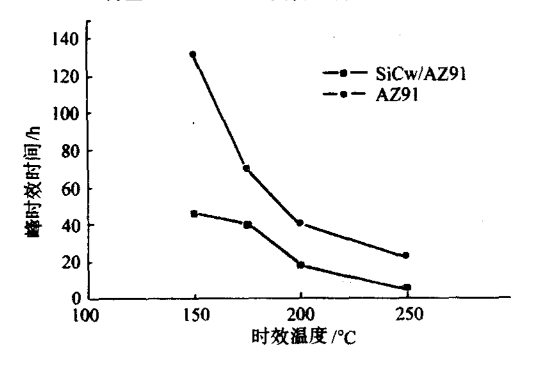


图 9.4-9 AZ91 合金和 SiCw/AZ91 复合材料时效温度对峰时效时间的变化曲线

图 9.4-10 是时效温度对两种材料峰硬度增量的影响，在所有温度，复合材料的峰硬度增量比基体合金的硬度增量要低大约 20% ~ 30%，也就是说，复合材料的时效硬化效率比基体合金低。

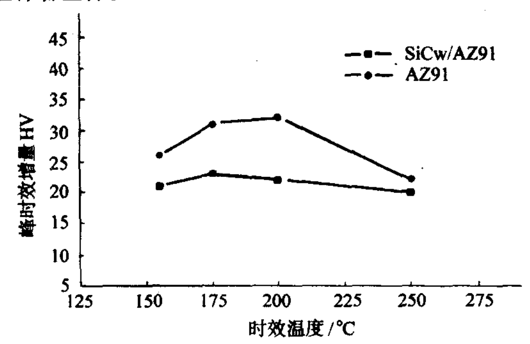


图 9.4-10 时效温度对 AZ91 合金和 SiCw/AZ91 复合材料硬度增量的影响

表 9.4-6 是 SiCw/AZ91 镁基复合材料在不同热处理状态下的拉伸性能，固溶处理明显提高了复合材料的断裂应变量；峰时效处理（T6）显著提高了 SiCw/AZ91 复合材料的强度，但是其断裂应变量显著降低，这与复合材料的时效析出有关。峰时效时，SiCw/AZ91 镁基复合材料中存在两种时效析出相：晶体内的片层状析出相以及 SiCw-AZ91 界面处的胞状析出相，这两种析出相均为 $Mg_{17}Al_{12}$。

表 9.4-6 SiCw/AZ91 在不同热处理状态下的拉伸性能

热处理状态 \ 性能	HV	$\sigma_{0.2}$/MPa	σ_b/MPa	E/GPa	伸长率/%
铸态	178	240	370	86	1.12
淬火态	175	220	355	85	1.40
T6（175℃，40 h）	202	—	398	92	0.62

(2) 变形镁合金基复合材料强化热处理

利用真空压力浸渍法制备了（$B_4Cp+SiCw$）/MB15 复合材料，两种增强体的体积分数均为 12%。将基体合金和复合材料切成小块封入真空玻璃管，在 360℃固溶 4 h，在冰水中淬火后，在 170℃真空中等温时效。

由复合材料和合金的 DSC 曲线上可知，复合材料和合金的析出峰温度分别为 218℃、233℃，表明复合材料中由于增强体的加入，从而产生的残余应力和高密度位错均使复合材料的时效提前，而复合材料和合金中的 β′（Laves $MgZn_2$）的溶解峰温度分别为 292℃、288℃，表明复合材料中的析出相稳定性提高。DSC 分析表明（$B_4Cp+SiCw$）/MB15 复合材料的时效析出提前，而析出物 β′的稳定性较高，溶解过程推迟，且（$B_4Cp+SiCw$）/MB15 复合材料的时效析出量比 MB15 合金多。

图 9.4-11 是 MB15 合金及（$B_4Cp+SiCw$）/MB15 复合材料时效强化硬度曲线，从硬度曲线上看，在固溶状态下，未开始时效时，复合材料的硬度由于增强体的加入而上升到 1 000 MPa，而合金只有 500 MPa。复合材料达到峰时效只需 6 h，合金需 40 h，体现了明显的时效加速，但两者由时效强化引起的硬度都均上升为 200 MPa。复合材料中虽然有析出物在界面优先析出，使强化程度下降，但时效析出相会与高密度的位错发生相互作用，从而提高强化效果。由于上述两个因素，两材料的实际时效强化效果相近。（$B_4Cp+SiCw$）/MB15 复合材料在 170℃时效时，达到峰时效时间比基体合金大大缩短，但时效强化程度趋于相近。

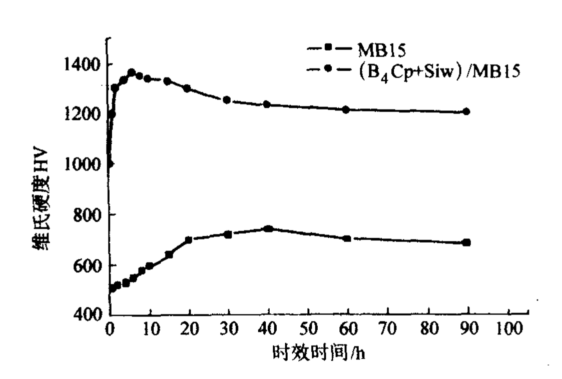


图 9.4-11 MB15 合金和（$B_4Cp+SiCw$）/MB15 复合材料 170℃时效强度硬化曲线

1.3 钛合金基复合材料的强化热处理

由于增强体的存在改变了金属基体的显微组织，特别是发现基体金属或合金中的位错密度起因于增强体与金属基体的热失配，而高密度的位错构成了在随后的时效处理过程中基体沉淀相的不均质形核点，这反过来又造成了与未增强的材料相比时，复合材料基体中沉淀动力学的变化。虽然 SiC、B_4C、Al_2O_3 等颗粒或晶须增强体不受时效过程的影响，但这些颗粒对基体的脱溶沉淀行为有非常明显的影响。这可能在很大程度上影响钛基复合材料的热处理工艺，从而造成钛基复合材料与钛合金热处理工艺的不同。

(1) 钛及其合金的性质与热处理

钛有两种晶形：α 钛具有六角形密排结构（$a=2.951\,1\times10^{-7}$ mm，$c=4.684\,3\times10^{-7}$ mm，$c/a=1.587\,3$），低于 885℃稳定；β 钛具有体心立方结构（$a=3.282\times10^{-7}$ mm），高于 885℃稳定。钛合金一般是按其组织来命名的，如 α 钛合金（含近 α 钛合金）、α+β 钛合金及 β 钛合金，我国分别用 TA、TC、TB 作为字头来表示，见表 9.4-7。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

表 9.4-7 钛合金的分类

牌号	名义成分	合金类型	工作温度/℃	强度水平/MPa
TA0	Ti	工业纯钛	300	≥280
TA1	Ti	工业纯钛	300	≥370
TA2	Ti	工业纯钛	300	≥440
TA3	Ti	工业纯钛	300	≥540
ZTA	Ti	工业纯钛	300	≥345
ZTA	Ti	工业纯钛	300	≥440
ZTA	Ti	工业纯钛	300	≥540
TA7	Ti－5Al－2.5Sn	α	500	≥785
ZTA7	Ti－5Al－2.5Sn	α	500	≥760
TA13	Ti－2.5Cu	α	350	≥610
TC1	Ti－2Al－1.5Mn	近 α	350	≥590
TC2	Ti－4Al－1.5Mn	近 α	350	≥685
TA11	Ti－8Al－1Mo－1V	近 α	500	≥895
TA12	Ti－5.5Al－4Sn－2Zr－1Mo－0.25Si－1Nd	近 α	550	≥980
TA15	Ti－6.5Al－2Zr－1Mo－1V	近 α	500	≥930
TA18	Ti－3Al－2.5V	近 α	320	≥620
TA19	Ti－6Al－2Sn－4Zr－2Mo	近 α	500	≥930
TC4	Ti－6Al－4V	α＋β	400	≥895
TC6	Ti－6Al－2.5Mo－1.5Mo－1.5Cr－0.5Fe－0.3Si	α＋β	450	≥980
TC11	Ti－6.5Al－1.5Zr－3.5Mo－0.3Si	α＋β	500	≥1 030
TC16	Ti－3Al－5Mo－4.5V	α＋β	350	≥1 030
TC17	Ti－5Al－2Sn－2Zr－4Mo－4Cr	α＋β	430	≥1 120
ZTC	Ti－5Al－2Sn－5Mo－0.3Si－0.02Ce	α＋β	500	≥930
ZTC	Ti－6Al－4V	α＋β	350	≥835
ZTC	Ti－5.5Al－1.5Sn－3.5Zr－3Mo－1.5V－1Cu－0.8e	α＋β	500	≥930
TB2	Ti－5Mo－5V－8Cr－3Al	β	300	≥1 100
TB3	Ti－10Mn－8V－1Fe－3.5Al	β	300	≥1 100
TB5	Ti－15V－3Cr－3Sn－3Al	β	290	≥1 080
TB6	Ti－10V－2Fe－3Al	近 β	320	≥1 105

一般只有后两种合金才能进行强化热处理，即固溶和时效处理，这一工艺能显著提高合金强度，目的是为了获得强度高与塑性好的综合性能。钛合金强化热处理由固溶处理与时效两步程序组成，这是一个相当复杂的过程，淬火高温加热时残留的 α 相保持不变，β 相根据合金成分不同可转变成 α′、α″、ω、β′等亚稳相，这些亚稳相在时效过程中转变成弥散的（α＋β）相，使合金显著强化。表 9.4-8 为几种钛合金热处理的工艺参数。

表 9.4-8 钛合金热处理的工艺参数

牌号	去应力退火工艺①		完全退火工艺②		固溶处理工艺			时效处理工艺		
	温度/℃	时间/min	温度/℃	时间/min	温度/℃	时间/min	冷却方式	温度/℃	时间/h	冷却方式
TA1	500～600	15～60	680～720	30～120	—	—	—	—	—	—
TA2	500～600	15～60	680～720	30～120	—	—	—	—	—	—
TA3	500～600	15～60	680～720	30～120	—	—	—	—	—	—
TA4	550～650	15～60	700～750	30～120	—	—	—	—	—	—
TA5	550～650	15～60	800～850	30～120	—	—	—	—	—	—
TA6	550～650	15～120	750～800	30～120	—	—	—	—	—	—
TA7	550～650	15～120	750～850	30～120	—	—	—	—	—	—
TA8	550～650	15～120	750～800	60～120	—	—	—	—	—	—
TB2	480～650	15～240	800	30	800	30	水冷或空冷	500	8	空冷
TC1	550～650	30～60	700～750	30～120	—	—	—	—	—	—
TC2	550～650	30～60	700～750	30～120	—	—	—	—	—	—
TC3	550～650	30～240	700～800	60～120	820～920	25～60	水冷	480～560	4～8	水冷
TC4	550～650	30～240	700～800	60～120	850～950	30～60	水冷	480～560	4～8	水冷
TC6	550～650	30～120	750～850	60～120	860～900	30～60	水冷	540～580	4～12	水冷
TC7	550～650	30～120	850～950	60～120	—	—	—	—	—	—
TC9	550～650	30～240	600	60	900～950	60～90	水冷	500～600	2～6	水冷
TC10	550～650	30～240	760	120	850～900	60～90	水冷	500～600	4～12	水冷

① 所有合金消除应力退火后一律采用空冷。

② 产品使用前的退火可采用：950℃/1 h 空冷或水冷；最终退火可采用：870℃/30 min＋650℃/60 min 空冷：TC9 最终退火可采用：930℃/30 min，空冷＋ 530℃/360 min，空冷。

（2）钛基复合材料的热处理

1）注意事项　钛基复合材料进行热处理主要是为了消除或减少零件在铸造、冷热变形、焊接、机械加工时产生的残余应力；获得设计需要的综合性能或某种特殊的性能，如断裂韧性、疲劳性能或热强性能等；调整组织结构提高组织稳定性，以满足在特定环境（如高温）下工作的要求。考虑到钛合金特殊的物理性质，钛基复合材料在热处理时应注意如下几点。

① 加热环境一般是真空或微氧化气氛。钛合金异常活泼，与氮、氢、氧均有强烈的亲和力。所以在热处理加热

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

中，为防止气体污染，可采用真空热处理，也可以在加热炉内造成一个微氧化气氛，以降低气体的影响。

② 加热时间受到严格限制。由于钛加热时往往都有显微组织长大的倾向，尤其在加热温度较高时更为明显，所以要在满足工艺要求的条件下，尽量减少加热时间。

③ 加热温度要严格控制。因为当加热过程中发生过热时，欲把因此而形成的条状组织破碎细化，只能借助于热变形加工，而靠热处理是无法达到的。

④ 钛有高的化学活性和吸氢倾向，热处理时应防止氧化和吸气。

⑤ 钛及钛合金在加热到（$\alpha+\beta$）/β转变温度以上时，在过渡到β相区的温度下晶粒易急剧长大，使合金产生"β脆性"，因而加热温度以不超过（$\alpha+\beta$）/β转变温度为宜。

2）热处理对增强体的影响　关于SiC、B_4C、Al_2O_3等颗粒或晶须增强体不受时效过程的影响这一结论已得到大多数学者的认同。国内为数很少的报道中认为，TiC增强TMCs的热处理对增强相形态尺寸没有影响，分析其原因，主要是由于选择的温度低、保温时间短，而增强相则相对较稳定造成的。

实际上Flower、Van及田中慷等先后研究过Ti－Al－C合金热处理过程中相组成的变化，证实经热处理可改变TiC的形态。只是对碳化物组成、形态、尺寸等的变化规律，尚缺乏深入研究。

通过对熔铸法制备的TiCp/Ti复合材料中初生TiC和共晶TiC的热处理形态变化研究来看，对于热处理中的粒化过程来说，由于钛合金中高温相β－Ti为体心立方结构，对碳的固溶能力非常有限，因此不像合金钢或合金铸铁中的粒化机制那样，是利用面心立方结构的高温相奥氏体对碳的固溶能力，使部分碳化物分解、固溶、均匀化，再通过快速冷却弥散析出。在TiC粒化这一过程中，曲率效应或表面能起着重要的作用，即保温过程中TiC的大曲率部位首先开始溶解，溶解的碳扩散到平界面处或小曲率部位重新以TiC的形式析出，即TiC枝晶是通过溶解－析出机制完成粒化过程的。研究结果表明：

高温单相区β－Ti处理时，TiC溶解的驱动力来自曲率效应引起的碳浓度的平衡。TiC枝晶通过溶解－析出机制改变形态。

α－Ti＋TiC区（高温）处理时，TiC主要通过溶解－固溶－脱溶机制溶解并固溶在基体中，冷却时析出TiC。合金的含碳量低时，TiC全部溶解，试样水淬后得到单相α'，含碳量高时，则细小的共晶TiC先溶解，初生TiC则部分溶解尚残余秃状TiC枝晶。如基体中含铝量较高，则脱溶产物为片状Ti_3AlC相。

在α－Ti＋β－TiC＋TiC区处理时，不同基体中（α和β）的TiC，通过不同的机制改变形态。α相中的TiC主要以溶解－固溶－脱溶机制改变形态；β相中的TiC则两种机制同时起作用，首先TiC通过溶解－析出机制粒化，同时β－Ti中的碳通过上坡扩散，扩散到α相中使β相中碳浓度降低，它又促使TiC通过溶解－固溶－脱溶机制改变形态。

3）热处理对基体的影响　在对SCS－6SiC纤维增强斜方晶型TiAl基复合材料的热处理工艺研究中，将四层的Ti－22Al－23Nb/SiC_f复合材料进行热处理，先分别在基体合金的β转变温度线上、下进行固溶处理，然后在斜方晶相区控制冷却速度与时效工艺。力学性能测试结果表明，通过在β转变温度线以上固溶处理然后进行时效后，复合材料在650～760°C时的横向蠕变性能有了显著的提高，而对纵向拉伸强度却没有任何负面影响。这种蠕变性能提高的主要原因是：斜方晶相体积分数的增加和基体显微组织中板条状的（O＋β）两相区的形成。具体的热处理工艺如表9.4-9所示。

表9.4-9　SiC_f/Ti－22Al－23Nb复合材料的热处理工艺

热处理规程	固溶处理 2 h/℃	冷却速度 /℃·min^{-1}	时效处理 /℃·h^{-1}
转变线上热处理（类型Ⅰ）	1 125	28	815/8
转变线下热处理（类型Ⅰ）	1 050	28	815/8
转变线上热处理（类型Ⅱ）	1 160	2.8	815/8
转变线下热处理（类型Ⅱ）	1 085	2.8	815/8

实验时，试样单独用钛箔包着以除去残余的氧气。第一类试样的固溶处理温度选取主要是基于Ti－22Al－23Nb合金的β转变温度为1 100℃，并快速冷却到时效温度。相反，第二类试样的固溶处理温度选取在稍高的β转变温度1 125℃，这主要是由于SCS－6纤维涂层中的C向Ti基体中填隙式扩散的结果，然后以很低的速度冷却到时效温度。表9.4-10给出了热处理后的复合材料室温下纵向拉伸试验结果，需要指出的是表9.4-10中复合材料拉伸性能并没有受到这些热处理工艺很大的影响，这和以前的研究结论是一致的，即涂层没有受到热处理的负面影响，纤维的强度也没有因热处理而下降。

表9.4-10　SiC_f/Ti－22Al－23Nb复合材料的纵向拉伸性能

MMC试样	拉伸强度 /MPa	伸长率/%	弹性模量/GPa
HIP态	1 600～1 800	1.0～1.2	175～220
转变线下热处理（类型Ⅰ）	1 605	1.0	192
转变线下热处理（类型Ⅰ）	1 685	1.04	201
转变线上热处理（类型Ⅰ）	1 680	1.09	190
转变线下热处理（类型Ⅰ）	1 605	1.07	195

通过对用自生法合成的增强体体积分数分别为20%和40%TiB晶须的Ti－6Al－4V/TiB复合材料进行热处理研究表明，HIP态的无增强的Ti－6Al－4V基体由针状α晶团和晶间β相组成。对于同等条件下的复合材料，表现为等轴α相和晶间β相，对于热处理后的组织，1 100℃、1 200℃时基体表现为等轴α晶粒，1 300℃特别是1 400℃除了等轴α晶粒还出现了β晶团。这表明多余的TiB_2对基体的晶粒长大和形态有重要影响：对于未增强的Ti－6Al－4V基体中是大量的针状α晶团，而增强后则是细等轴晶和片状晶。

在1 200℃热处理时主要有两种不同类型的增强体：一是部分转化的TiB_2颗粒，外面包着一层致密的细小的TiB晶须；一是大量的随机分布在基体中的TiB晶须。1 200℃保温5 h热处理后颗粒TiB_2全部转化为密集细小的TiB晶须混合组织，在1 200℃保温10 h，这些晶簇还一直存在，但1 200℃热处理100 h后，这些混合组织就消失了，出现了尺寸范围更窄、分布更均匀的TiB晶须，特别是100 h的热处理。

在1 300℃与1 400℃热处理进而也出现相似的转化过程，只是动力转化更快。在1 300°C热处理5 h与1 400℃热处理1 h得到非常相似的显微组织，由大量可区分的晶须和少量晶须簇组成。这表明增加温度可以增加TiB_2颗粒转变为稳定的TiB相的驱动力。增加退火温度或延长退火时间可以使转变更彻底，形成大的TiB晶须，消除原来在TiB_2晶簇周围的致密的细小TiB晶簇。TiB_2颗粒转化的残余物可以通

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

过提高热处理温度或延长热处理时间予以消除，这样就改善了TiB的空间分布以及尺寸和形态的均匀性。当TiB_2和Ti粉的尺寸小于40 μm时，在1 300℃保温6 h的热处理可以使基体保持细小的晶粒和得到明显的均匀分布的晶须增强体，是热处理的最佳温度。

对等温锻造或熔模铸造法生产的近γ型钛铝基复合材料的研究表明，用热处理的方法生成了全部是等轴状或全部为片层状基体与分散的颗粒状或短纤维硼化物增强体。根据第二道加工方法（锻造或熔模铸造）和随后的热处理不同，将生成两种不同特征的基体相：等轴状或是片层状。对各试样进行两种热处理工艺：第一种为1 200℃×16 h，随后900℃×5 h稳定退火，这主要是为了使显微组织从等轴和片层状形态全部转化为等轴状基体相；第二种为1 400℃×5 h，这是为了生成全部的均匀的片层状显微组织。对锻造后的复合材料进行热处理得到了全部是等轴状或全部是片层状的基体显微组织，以及颗粒状或是短纤维状增强体。对于两种热处理工艺来说，熔模铸造制取的用颗粒状或是短纤维状增强体增强的基体，基本上全部为片层状显微组织。在所有的实例中，材料都是在动态真空条件下进行的，并以接近0.5℃/s的速度在可控的氩气中冷却。表9.4-11中总结了各试样的成分、热处理条件、所产生的复合材料的显微组织、平均晶粒或晶团尺寸。

表9.4-11 钛基复合材料在不同热处理工艺下显微组织和晶粒尺寸

材料	1 200℃×16 h，900℃×5 h		1 400℃×5 h	
	显微组织	晶粒尺寸/μm	显微组织	晶粒尺寸/μm
7Vol%TiB_2/Ti-47Al-2V锻造	等轴状基体	20	片层状基体	45
	颗粒状增强体	—	颗粒状增强体	—
7Vol%（Ti，Nb）B/Ti-47Al-2Nb锻造	等轴状基体	10	片层状基体	27
	短纤维增强体	—	短纤维增强体	—
8 Vol%TiB_2/Ti-47Al-2V熔模锻造	片层状基体	95	片层状基体	96
	颗粒状增强体	—	颗粒状增强体	—
8Vol.%（Ti，Nb）B/Ti-47Al-2Nb熔模锻造	片层状基体	15	片层状基体	90
	短纤维增强体	—	短纤维增强体	—

由于大多数金属基复合材料的研究涉及成品金属，特别是颗粒增强金属基复合材料。但由于复合材料的特殊性，在加入增强体后，改变了合金原来的某些热处理性能和规律，有的甚至和原来合金的相去甚远。因此必须记住，用在未增强的手册和指南中介绍的某些合金标准热处理方法去处理该合金基复合材料时可能导致明显不同的结果，这应当引起注意。

2 金属基复合材料尺寸稳定化热处理

尺寸稳定性（国外指尺寸不稳定性）是指材料在热处理与加工完毕后，在工作环境中，在不受外力作用或低于弹性极限的应力作用下抵抗永久变形的能力。

Marschall将尺寸不稳定性分为三种类型。

1）恒定环境下的尺寸变化。可以认为，这种变化是由组织转变和残余应力松弛共同作用的结果。另外，材料的微蠕变也可归入这一类。

2）非恒定环境下的尺寸变化。这种变化类型包括由外加载荷引起的微屈服、温度变化所带来的尺寸变化等。

3）滞弹性引起的尺寸变化。值得注意的是如果弹性应变恢复时间很短且能够对它进行预测，则通过设计加以补偿，不会给仪表精度带来影响；反之，若应变恢复时间很长，也将严重影响仪表的精度。

前苏联以及国内学者习惯上将尺寸稳定性划分为负载和无负载下尺寸稳定性两种。其中，负载下的尺寸稳定性包括短时负载下的微屈服强度和长期负载下的微蠕变抗力或应力松弛极限；无负载下的尺寸稳定性可以分为恒温和变温条件下的尺寸稳定性。

引起尺寸不稳定的因素很多，主要有外加应力、残余内应力和显微组织。外加应力不仅能使材料产生弹性应变，还可能使材料显示出滞弹性、微塑性应变及微蠕变，从而导致零件尺寸的改变；残余内应力包括宏观应力和微观应力，目前的研究表明，宏观残余内应力的松弛是造成零件尺寸不稳定的重要原因，但微观应力对零件宏观尺寸也有影响；金属材料的显微组织变化会带来比容的变化，虽然室温下组织的转变非常缓慢，但经过长时间后仍然会积累到足够的转变量，足以使零件产生超出容许范围的尺寸变化。

因此，要提高材料的尺寸稳定性，首先选择具有较高切变模量的材料，同时材料中的宏观应力要小，微观应力要均匀；位错组态稳定；位错密集、稳定或者无位错；相稳定，在使用过程中尽可能少地发生时效析出、界面反应；晶粒细化。

一般来说，尺寸稳定性是以材料微塑性变形抗力为表征的，包括微屈服强度、微蠕变抗力和应力松弛极限等，如表9.4-12所示。

表9.4-12 尺寸稳定性的表征

表征方法	定义	机制	影响因素
微屈服强度	试样卸载后产生（1～2）×10^{-6}的残余塑性应变时的应力值	1）Stein提出的单一位错机制理论 2）Brown和Ekvall提出的两种位错机制理论 3）Marschall提出的位错耗竭理论	1）晶粒尺寸 2）合金元素 3）预应变
微蠕变抗力	在恒定温度、恒定载荷的条件下，试样产生10^{-6}变形之前所保持的时间	1）受阻位错的攀移机制 2）位错的滑移机制 3）晶界的滞弹性滑动	1）应力水平 2）温度 3）预应变
应力松弛极限	在给定试验条件下不发生松弛的最大应力值。通常用在一定试验条件下经过时间t后的残余应力σ的大小作为衡量应力松弛稳定性的指标	应力松弛与微蠕变具有相同的物理本质，它们都是在应力的作用下塑性应变随时间而发展的过程，只是二者的试验条件有所不同	1）晶粒大小 2）实验温度 3）初始应力水平

铝合金基复合材料具有较高的比强度、比模量、耐冲击、特别是导热性和热膨胀性可设计调节等性能，不仅在受力结构件领域具有应用前景，而且在光学精密构件和仪表方

面也颇受重视。国外已用它来制造光学反射镜基材，并应用于坦克火控系统、红外探测制导系统和超轻型天文望远镜等。此类光学构件对材料尺寸稳定性有极严格的要求，因而材料尺寸的稳定化处理是其能否应用的关键。目前，尺寸稳定化处理的方法一般有机械法、热处理法以及磁场处理等，各种方法的效果也不尽相同，具体如表 9.4-13 所示。

表 9.4-13　尺寸稳定化处理工艺的分类

处理工艺	分类	定　义
机械法	拉伸或压缩法	对形状简单的零件，淬火处理后利用其塑性高的特点在整个截面上进行永久性均匀塑性变形，使外加应力与残余应力进行叠加而产生塑性变形，使残余应力得以缓和和释放
	振动时效法	此法可以有效地降低机床铸件和大型焊接结构件的宏观残余应力
热处理法	恒温时效法	将材料加热到一定温度下保温，然后空冷
	反淬火法	将含有残余应力的零件投入温度为 -196℃的液氮中，待冷透后迅速转移至沸水之中或用高速蒸汽喷射零件
	冷热循环法	这是一种将时效和冷处理相结合反复多次的方法。目前尺寸稳定化处理广泛采用冷热循环的方法
	形变热处理法	利用形变强化及相变强化机制，将压力加工与热处理相结合。既能提高强度又可以改善韧性
磁场处理	脉冲磁处理（PMT）	以非热方式消除金属中残余应力的技术，称之为脉冲磁处理（PMT）

2.1　铝合金基复合材料的冷热循环尺寸稳定化处理

对于晶须增强复合材料，大量研究表明，由于晶须的线胀系数比铝合金基体的线胀系数小将近 10 倍，长度在 30 μm 左右的晶须在固溶处理时将与基体产生约 0.3 μm 的热错配，这样大的相对错配，将给基体带来大量的位错、应力集中和界面剥离。这种特点使晶须增强复合材料难于进行深冷处理，而为降低材料的内应力并稳定其组织又要求必须进行诸如冷热循环这样的尺寸稳定化处理，因此构成了一个先天性的矛盾。未经尺寸稳定化处理的基体合金没有达到最佳的组织稳定、应力稳定状态，因而表现出微屈服抗力提高不多甚至微变形性能低于其基体合金。

对于颗粒增强复合材料，应力集中略有减小，可以进行冷热循环处理。采用高致密复合工艺，适当调节颗粒大小和形状，微屈服抗力可以达到或超过铍材，但仍然存在残余内应力大、基体中可动位错的密度高、基体铝合金存在时效析出等尺寸不稳定的诱因。一般认为，颗粒尺寸越小，冷热循环越有利于尺寸稳定性的提高。

铝合金基复合材料的冷热循环稳定化处理现已被大多数学者所运用，但对其作用机理尚不十分清楚。目前，关于冷热循环对残余应力，微塑变抗力，以及对冷热循环各工艺参数（如循环上限温度、下限温度、保温时间、冷热转移速度、循环次数等）的研究甚少且不系统，而且对于不同的材料及状态，热循环的作用效果也不尽相同。因此，对于不同的材料及状态，寻求其冷热循环最佳工艺参数具有极为重要的意义。

一般随循环次数的增多，复合材料的微屈服强度先下降后升高。这是时效强化、循环热应力以及位错结构变化综合作用的结果。在循环的初、中期，复合材料因时效强化作用而使微屈服强度升高。但当循环次数较多时，时效作用减弱，复合材料中的热错配应力在循环过程中增大，特别是由热错配应力诱发的可动位错密度增高，从而使微屈服强度降低了。图 9.4-12 显示了 35% SiCp/2024Al 复合材料的微屈服强度随循环次数的变化。但当增强体颗粒尺寸很细小时，复合材料的微屈服强度却随着循环次数的增加而增加。细小的颗粒在冷热变化时与周围环境的相对膨胀量差别很小，约为 1～2个原子间距范围，这样小的热错配量难以引发位错，原始位错的稀少是获得高微屈服抗力的必要条件。图 9.4-13 给出了颗粒尺寸为 0.4 μm 的 33% Al_2O_3p/6061Al 复合材料微屈服强度与冷热循环处理次数的关系。由图可见，复合材料总体上随循环次数增加微屈服强度也随之增加，5 次循环条件下的微屈服强度可达 298.2 MPa。

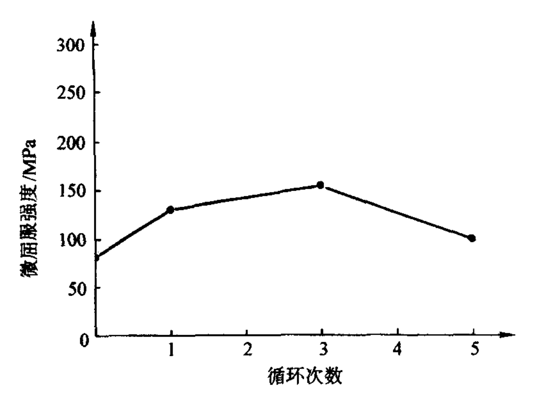


图 9.4-12　循环次数对 35% SiCp/2024Al 复合材料微屈服强度的影响

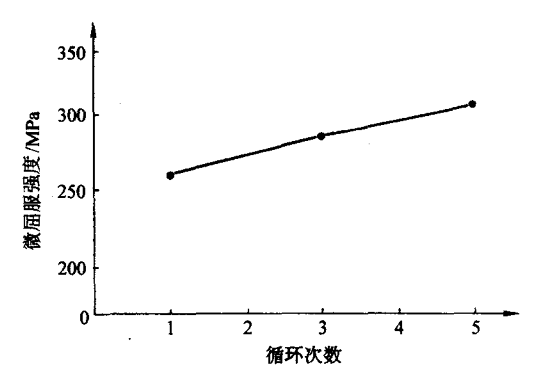


图 9.4-13　循环次数对 33% Al_2O_3p/6061Al 复合材料微屈服强度的影响

循环上限温度越高，循环上限温度保温时间越长，或增强体颗粒呈球形、颗粒尺寸较大、颗粒间距较大，则有利于位错回复。位错运动到基体晶界及亚晶界、颗粒边界消失，或异号位错相遇湮灭，从而使位错密度降低及微观应力下降。图 9.4-14 显示了循环上限温度对 35% SiCp/LY12 复合材料微屈服强度的影响，从图中可以看出，随着循环上限温度的升高，复合材料的微屈服强度逐渐降低。

表 9.4-14 给出了一些复合材料的冷热循环处理工艺及其微屈服强度。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

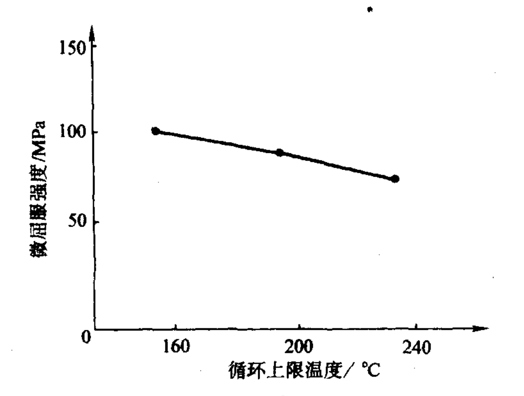


图 9.4-14 循环上限温度对 35%SiCp/LY12 复合材料微屈服强度的影响

表 9.4-14 复合材料的冷热循环处理工艺及尺寸稳定性指标

试验材料	冷热循环处理工艺	微屈服强度/MPa	累积塑性应变
22%SiCw/6061Al	530℃固溶 1 h+160℃，15h+（160℃，4 h.↔－196℃，2 h，2 次）	—	—
35%SiCp/LY12	500℃ 固溶 1 h +（150℃，2.5 h. ↔－196℃，1 h，1 次）	110	—
35%SiCp/2024Al	500℃ 固溶 1 h +（190℃，2.5 h. ↔－196℃，1 h，3 次）	155	—
35%SiCp/6061Al	530℃固溶 1 h +160℃，15 h+（160℃，4 h.↔－196℃，2 h，3 次）	227.4	—
35%SiCp/6061Al	530℃固溶 1 h +160℃，15 h+（160℃，4 h.↔－196℃，2 h，5 次）	140	—
50%SiCp/6061Al	500℃ 固溶 1 h +160℃，1 h↔－196℃，3 次	—	0.8×10^{-4}
22%Al_2O_3/6061Al	530℃固溶 1 h +160℃，15 h+（160℃，4 h.↔－196℃，2 h，1 次）	240.6	—
33%Al_2O_3/6061Al	530℃固溶 1 h +160℃，15 h+（160℃，4 h.↔－196℃，2 h，5 次）	298.2	—
35%Al_2O_3p/6061 Al	530℃固溶 1 h+160℃，15h+（160℃，4 h.↔－196℃，2 h，5 次）	310	—
40%AlNp/6061Al	530℃固溶 1 h +160℃，15 h+（160℃，4 h.↔－196℃，2 h，3 次）	257	—
50%SiCp/纯 Al	400℃退火 3 h+160℃，1 h↔－196℃，3 次	—	-0.4×10^{-4}

2.2 铝合金基复合材料的深冷尺寸稳定化处理

关于铝合金基复合材料的深冷尺寸稳定化处理的研究较少。一般认为深冷处理的复合材料尺寸稳定性较差。这是因为深冷到负温时，材料内部造成很高的微观热错配应力，严重降低了微屈服强度。冷处理可降低复合材料的室温错配应力。影响复合材料热错配应力的关键参数是冷处理的最低温度，与冷处理次数无关。因此，可通过选择合适的冷处理温度将复合材料的室温热错配应力调整为零。表 9.4-15 给出了一些复合材料的深冷处理工艺。

表 9.4-15 复合材料的深冷处理工艺及尺寸稳定性指标

复合材料	深冷处理工艺	累积塑性应变
35%SiC_p/2024Al	500℃固溶 1h +190℃，8 h+（－196℃，1 h）	—
50%SiC_p/纯 Al	500℃固溶 1 h +（－196℃，1 h）	0.4×10^{-4}
SiC_w/6061Al	510℃固溶 1 h +175℃，10 h.+（－196℃，6 h）	—
SiC_w/6061Al	520℃固溶 1.5 h +205℃，50 h+（－196℃，10 min）	—

通过以上论述可知，在有关尺寸稳定化处理工艺研究的文献中，所用的评价方法各有不同，而且不十分全面。有的仅测试了宏观残余应力，有的只测试微塑变抗力的某一指标，而对以上各指标进行综合评价，尚未有文献报道，因此还不能有效地指导尺寸稳定化处理工艺的研究。实际上，对于尺寸稳定化处理工艺来说，降低宏观残余应力水平、提高尺寸稳定性表征指标以及稳定组织等几个方面任务存在一定的矛盾性。另外，各国对尺寸稳定化处理工艺研究高度保密。尺寸稳定性研究内容大多与航空、航天、航海和军事等领域有关，科学技术的交流受到极大的限制。因此，尺寸稳定化处理工艺一直是材料科学领域中重要的研究课题。

3 非连续增强金属基复合材料的塑性成形工艺

较之基体金属材料，金属基复合材料的塑性很差，室温下的伸长率一般都低于 10%，即使是在高温下，采用普通的成形工艺其伸长率亦没有明显的提高，这使得金属基复合材料成形加工困难，并已成为阻碍金属基复合材料进一步开发应用的主要因素之一。塑性成形是铝基复合材料主要后续加工方法。其主要目的是致密化（消除孔隙），改变 SiC 颗粒分布，或者获得指定形状。随着铝基复合材料应用范围的逐渐扩大，塑性加工问题越来越引起了人们的关注，探索其塑性成形就具有重要的现实意义。目前对铝基复合材料的塑性成形方式主要有拉拔、压缩、挤压及轧制等。

3.1 铝基复合材料的拉伸塑性

表 9.4-16 和表 9.4-17 分别列出了铝基复合材料室温和高温的拉伸性能。

表 9.4-16 颗粒增强铝基复合材料的力学性能

复合材料	状态	体积分数/%	$\sigma_{0.2}$/MPa	σ_b/MPa	伸长率/%	E/MPa	生产商
Al_2O_3p/6061Al	T6	10%	296	338	7.5	81	Duralcan，Alcan
	T6	15%	319	359	5.4	87	Duralcan，Alcan
	T6	20%	359	379	2.1	98	Duralcan，Alcan
SiCp/6061Al	T6	10%	405	460	7.0	98	DWA
	T6	20%	420	500	5.0	105	DWA
	T6	25%	430	515	4.0	115	DWA

续表 9.4-16

复合材料	状态	体积分数/%	$\sigma_{0.2}$ /MPa	σ_b /MPa	伸长率/%	E /MPa	生产商
Al_2O_3p/2024Al	T6	10%	483	517	3.3	84	Duralcan, Alcan
	T6	15%	476	503	2.3	92	Duralcan, Alcan
	T6	20%	483	503	1.0	101	Duralcan, Alcan
SiCp/2024Al	T6	7.8%	400	610	5~7	100	BritishPetroleum
	T6	20%	490	630	2~4	116	BritishPetroleum
	T6	25%	405	560	3	105	DWA
SiCp/7075Al	T651	15%	556	601	2	95	Cospray, Alcan
SiCp/7049Al	T6	15%	598	643	2	90	Cospray, Alcan
SiCp/7090Al	T6	20%	665	735	—	105	DWA

表 9.4-17 复合材料与基体合金的高温力学性能

材料	颗粒尺寸/m	体积分数/%	200℃			400℃		
			σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	伸长率 /%	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	ε%
AlNp/6061Al①	0.8~4	40	422	372	5.0	75	51	5.9
6061Al	—	—	226	189	14.5	29	24	44.3
Al_2O_3p/6061 Al②	0.15	20	329	235	24.9	101	43	7.6
Al_2O_3p/6061 Al②	0.15	30	300	219	32.0	176	94	6.1
Al_2O_3p/6061 Al①	0.4	20	366	312	2.8	89	66	4.4

① 压铸态，T6处理；② 挤压态，T4处理。

3.2 金属基复合材料的高温压缩变形

复合材料高温压缩变形的特点存在明显的应变软化现象。高温压缩变形的应力－应变曲线上有明显的峰值，即当压缩变形量大到一定程度以后，开始出现应变软化现象。晶须/Al复合材料高温压缩变形后，其组织结构的最明显特点是晶须发生了有序分布，即晶须产生了垂直于压缩方向的定向排列。压缩变形时所表现出的应变软化行为与晶须有序化有关。即当晶须垂直于压缩方向排列时，晶须所承受的载荷下降，于是表现出应变软化现象。

金属基复合材料的压缩强度可由下式给出：

$$\sigma_c = \sigma_m \left(\frac{l}{d}\right) V_f \sum_{i=1}^{n} \frac{\cos^2 \alpha_i}{n} + \sigma_m \qquad (9.4\text{-}1)$$

式中，(l/d) 为晶须的平均临界长径比；α_i 为晶须取向同压缩方向的夹角；σ_m 为基体合金的流变应力；V_f 为晶须的体积分数。复合材料高温压缩变形时，压缩过程中晶须长轴的取向分布函数可以用下式给出：

$$f(\theta) = A\exp(-B\theta) + C\sin\theta \qquad (9.4\text{-}2)$$

式中，A、B 均为应变量 ε 的线性函数。并进一步推导出复合材料高温压缩流变应力近似表达式：

$$\sigma_c = V_f (\bar{l}/d) \sigma_m \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi/2} \sin 2\theta \cos\theta f(\theta)\, d\theta d\varphi + \sigma_m \qquad (9.4\text{-}3)$$

从而使复合材料高温压缩变形过程中晶须取向分布与应力－应变曲线关系的研究趋于定量化。

复合材料压缩过程中晶须发生了转动和折断，虽然对晶须的转动已进行了一些定量研究，但对于晶须转动的认识仍然停留在表观上。复合材料拉伸过程中的晶须承受一定的力矩，在该力矩的作用下晶须将发生转动。其晶须转动的表达式为：

$$\varepsilon = \sigma \sin(2\alpha)/4G \text{（弹性阶段）} \qquad (9.4\text{-}4)$$

$$\varepsilon = 0.75\delta \sin(2\alpha) \text{（塑性阶段）} \qquad (9.4\text{-}5)$$

式中，ε 为晶须转动的角度；σ 为复合材料所受的拉伸应力；α 为晶须长轴与拉伸方向的夹角；δ 为复合材料的拉伸应变。

晶须的转动是由基体的塑性变形引起的，因此塑性变形机制如位错滑移、攀移等将对晶须的转动起着主导作用。由于复合材料的基体属于多晶体，因此研究位错滑移、攀移与晶须转动的关系是十分复杂的。

对挤压态晶须呈定向分布的复合材料进行了压缩变形研究，结果表明变形温度越高复合材料中晶须转动越容易。应变量越大晶须转动程度越大。提高变形温度以及采用有利于基体金属流动的变形方式可使晶须折断程度较小。晶须转动越容易，晶须的折断程度越小。复合材料变形时晶须的折断是由于变形时晶须与基体金属变形不协调导致的晶须处应力集中的结果。

对复合材料液－固两相区高温压缩变形研究表明，在固相线以下的温度压缩变形时，其应力－应变曲线呈三阶段变化规律，即弹性变形阶段、软化变形阶段和硬化变形阶段。复合材料在接近或高于固相线温度高温压缩时，晶须的折断主要是由于晶须之间的相互作用产生，而不是与基体交互作用。在这个温度区间，晶须的强化作用降低。变形速率对复合材料液－固两相区压缩曲线影响规律是：随着变形速率的增大，应力－应变曲线逐渐向上平移。高温压缩变形时，晶须的加入增加了压缩屈服强度、弹性模量和高温强度。高温压缩变形过程中变形抗力的大小以及是否出现应变软化现象主要与变形过程中晶须的转动、折断和分布均匀性，基体合金的加工硬化与动态回复，变形过程中绝热现象导致材料内部的温度升高等因素有关。复合材料纯固相的变形机制为位错的运动协调晶界的变形，而在微量液相存在时，变形机制为沿晶界和界面的位错运动协调的晶界滑移和界面的滑移，同时伴随着液相的协调作用。关于非连续增强金属基复合材料变形时增强体断裂进行了一些研究，包括组织观察和有限元数值模拟等方面，普遍接受的观点是应力集中导致增强体的折断。对于晶须的情况，晶须折断直到它的长度达到塑性松弛可以维持应力于相对低的水平。

3.3 铝基复合材料的轧制塑性

轧制是指轧件由摩擦力拉进在旋转的轧辊间，借助于轧辊施加的压力，有时伴以热作用，使材料发生塑性变形的过程。通过轧制使材料具有一定的形状、尺寸和性能。轧制方式按材料温度可以分为热轧和冷轧；按轧机排列方式可以分为单机架轧制、半连续轧制和连续轧制。

轧制后，晶须排布方向变化很大，严重影响材料的变形行为和各向异性，轧制过程容易引起诸如空洞、纤维断裂、甚至宏观裂纹等缺陷。并且还常常伴随着由于与冷轧辊相接触而带来的试样温度骤降。因而致密化处理很少直接使用轧制，通常是先进行挤压，然后再轧制，这样既能提高复合材料的致密度，又能进一步提高复合材料的组织均匀性。

(1) 温度

表9.4-18为25%SiCp/Al复合材料经过16:1挤压后，经过三道轧制后的致密度。从表中可以看出，在350℃轧制时，复合材料的致密度略有下降，这主要是由于温度较低时，复合材料的塑性较差，变形抗力大，轧制过程中部分颗粒断裂。

表 9.4-18 不同温度轧制后25%SiCp/Al复合材料的致密度

预热温度/℃	350	400	450	500	550
致密度/%	98.8	99.0	99.2	99.4	99.3

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

(2) 变形量

表 9.4-19 为 25%SiCp/Al 复合材料经过 16:1 挤压后，在预热温度分别为 350℃和 450℃进行的不同轧下量轧制后的致密度。从表中可以看出，在 450℃轧制时，致密度随着变形量的变化不明显。但是 350℃轧制时，复合材料的致密度降低。

表 9.4-19 25% SiCp/Al 复合材料在不同轧下量轧制后的致密度

变形量/%	50	75	85
致密度（350℃）	99.0	98.9	98.9
密度（450℃）	99.2	99.2	99.2

(3) 预热温度

对挤压比为 25:1 的 15%SiCp/Al 复合材料预热 350℃和 500℃进行轧制后拉伸强度分布为 230 MPa 和 245 MPa。由于温度低时，轧制变形抗力较大，而且变形速度较快，SiC 颗粒来不及转动来协调基体变形，在剪切应力的作用下断裂，350℃轧制时，复合材料中 SiC 颗粒断裂。而 SiC 颗粒的断裂是拉伸时的主要裂纹源。因此在 350℃下轧制复合材料的拉伸强度较低。

(4) 轧制比

表 9.4-20 为 25%SiCp/Al 复合材料经过挤压比 25:1 挤压后，在 450℃下进行的不同轧下量轧制后的拉伸强度。可看出在不同轧制变形量后，复合材料的拉伸强度变化不大，变形量较大时，拉伸强度略有下降。说明经过挤压以后，复合材料中的孔隙大部分已经焊合，轧制变形不能进一步提高复合材料的致密度。

表 9.4-20 25%SiCp/Al 复合材料在不同轧下量轧制后的拉伸强度

轧制变形量/%	50	75	85
拉伸强度/MPa	245	247	244

3.4 铝基复合材料的挤压塑性

在诸多塑性成形手段（挤压、轧制、锻造、拉拔等）中挤压是二次加工最为常用的手段之一，因此挤压是这类复合材料研究的重点。由于金属基体中含有一定体积分数的增强物（晶须、颗粒），大大降低了金属的塑性，变形阻力大，成形困难，坚硬的增强颗粒将磨损模具，因此对常规的工艺需进行相应的改进，如挤压、锻造温度、挤压速度、挤压力等。挤压时，影响材料在模具中流动的因素很多，例如挤压方法、制品形状和尺寸、合金种类、模具的结构与尺寸、工艺参数、润滑条件等。影响挤压成形性的主要因素有挤压变形时模具及坯料的预热温度、挤压比和挤压变形速度，以及润滑剂。

(1) 润滑剂

润滑剂的作用是改变挤压坯料和模具之间的摩擦力。摩擦力越小则由于坯料内外层材料流动不均匀所形成的附加拉应力就越小。挤压初期，润滑剂量足，而且分布均匀，随着挤压的进行，主要成分为石墨的润滑剂，随着金属的流动被带走，尤其是凹模模孔处，材料流动很快，石墨很快耗尽。

(2) 挤压温度

最佳挤压温度的选择应考虑以下因素：金属的塑性较好；变形抗力尽可能小；型材具有最高强度；较高劳动生产率和较低劳动成本。为了保持挤压制品的整体性，在挤压过程中，塑性变形区的温度必须与 SiCp/Al 复合材料塑性最好的温度范围相适应。

随着复合材料坯料及模具预热温度的升高，挤压力显著降低，如表 9.4-21 所示。温度每升高 50℃，最大挤压力降低 10～20 MPa。

表 9.4-21 SiCp/Al 复合材料不同温度下的最大挤压力

温度/℃	350	400	450	500
最大挤压力/MPa	280	265	248	235

(3) 挤压比

在热挤压中，不论是哪种挤压方式，其最大单位挤压力和变形功都是随变形程度的增加而增大。变形程度可以采用不同的方法来表示，采用比较多的是用断面收缩率 ε 来表示。

$$\varepsilon = \frac{F_0 - F_1}{F_0} \times 100\% \qquad (9.4\text{-}6)$$

式中，F_0 为挤压前坯料的横截面积；F_1 为挤压棒材的横截面积。

从式（9.4-6）可以看出，挤压比越大，复合材料的变形程度越大。研究表明当挤压比大于 5 时，剪切变形才能深入到制品中心，使制品在横截面上的力学性能趋于均匀。为了获得性能均匀性较好的制品，实际生产中挤压比大于 5～7，对于棒材挤压的情形更是如此。挤压比为 36:1 时，挤压棒材表面很少出现周期性环状裂纹。

(4) 挤压速度

SiCp/Al 复合材料由于 SiC 颗粒的加入使基体的变形抗力增加，因此 SiCp/Al 复合材料的挤压力比基体要高，容易产生第一类或第二类裂纹而使挤压制品表面发生碎裂，但可以通过降低挤压速度使过多的热量从高温加工的剪切变形区扩散出去，使该问题得以解决。但是，如果挤压速度过低，则又会出现第三类低速撕裂现象。试验过程中曾经观察到，在 450℃预热温度条件下，当以 5 mm/s 的挤压速度挤压棒材时，在整段棒材表面上都出现了严重的撕裂现象。当挤压速度逐渐提高时，撕裂缺陷的分布密度随挤压速度的提高而逐渐减小。有的只在挤压材料的前端表面出现撕裂，挤压速度增至中速 10 mm/s 以上时，撕裂缺陷则被完全消除。挤压速度的选择往往还要受到挤压温度的限制。

(5) SiC 颗粒体积分数

图 9.4-15 是 SiCp/Al 复合材料经过相同挤压比 25:1 后 SiC 颗粒体积分数对最大挤压力的影响曲线。从图中可以看出，最大挤压力随着 SiC 颗粒体积分数的增加而增加。

挤压参数对 SiCp/Al 复合材料的成形性的影响往往不是彼此孤立的。例如，随着温度的升高，最大挤压力下降，但是随着温度的升高，润滑剂烧蚀也在增加，润滑剂的减少会提高挤压力。因为挤压过程中机械能转化为热能，挤压速度增加时，必须改变模具的预热温度。在挤压 SiCp/Al 复合材料时，挤压温度一般选在 500℃以下，挤压速度大于 8 mm/s。

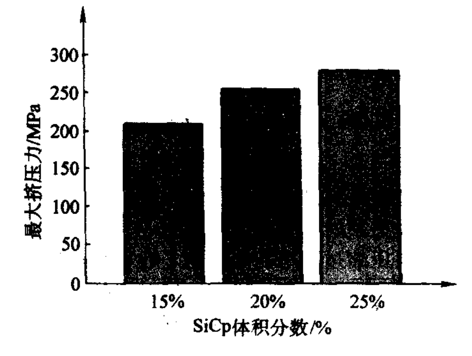


图 9.4-15 复合材料中 SiC 颗粒的体积分数对最大挤压力的影响

(6) 热挤压对颗粒增强铝基复合材料组织和性能的影响

在挤压过程中．金属基复合材料的显微组织除了会发生纤维断裂外，在某些情况下还会形成平行于挤压方向的“陶瓷富集带”（Ceramic Enriched Bands），如图9.4-16所示。尽管产生这种现象的原因还不十分清楚，但已经进行的研究工作表明、挤压条件与增强材料的长径比是两个重要的影响因素，而原始组织的均匀性却并不十分重要。

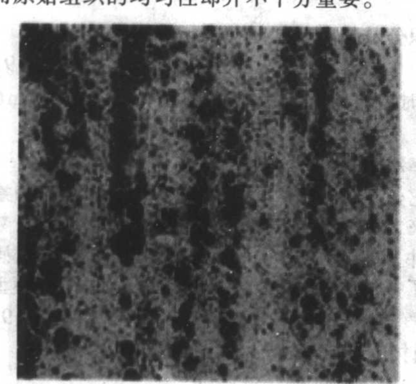


图9.4-16　挤压形成的颗粒富集带

3.5　金属基复合材料的蠕变性能

金属基复合材料具有良好的高温性能。由于金属基复合材料常常被用于高温工作环境下，其高温蠕变行为是作为高温结构材料在工程应用中最重要的性能之一。金属基复合材料与其基体相比通常具有较高的应力指数、蠕变激活能和蠕变抗力。采用弥散强化合金蠕变引入的门槛应力来解释金属基复合材料高应力指数、蠕变激活能的原因。这样，蠕变方程可表示为：

$$\dot{\varepsilon}=A\left[(\sigma-\sigma_0)/E\right]^n\exp\left(-\frac{Q_c}{RT}\right)\qquad(9.4\text{-}7)$$

式中，$\dot{\varepsilon}$为蠕变速率；A为常数；$\sigma-\sigma_0$为门槛应力；E为与温度有关的弹性模量；Q_c为蠕变激活能；n为真应力指数；R为气体常数；T为绝对温度。

虽然利用门槛应力能解释一些复合材料的蠕变行为，但关于门槛应力的起源和表征仍有争议。表9.4-22列出了一些复合材料的蠕变数据。

表9.4-22　金属基复合材料的蠕变数据

复合材料	温度/K	应力指数 n	蠕变激活能 /$kJ\cdot mol^{-1}$
20%SiC_p/2124Al	573~723	9.5	400
15%SiC_w/6061Al	573	18.7	—
30%SiC_p/6061Al	345~405	>7.4	270（30 MPa） 494（12 MPa）
SiC_p（20 m）/Al SiC_p（10 m）/Al SiC_p（3.5 m）/Al	573~673	21.3~19.9 21.2~18.3 26.1~24.4	253 256 261
1%Si_3N_4/Al 2%Si_3N_4/Al	573~673	16.5~13.4 16.0~15.5	221 259
10%TiC_p/Ti-6Al-4v 20%TiC_p/Ti-6Al-4v	823~923	2.88 2.96	274 282

4　非连续增强金属基复合材料的超塑性

金属基复合材料具有优异的综合性能，然而其机械加工性能较差，这限制了其应用和发展。应用近终形（near-net-shape）成型技术的关键是超塑性变形。在超塑性变形过程中，应变速率通常表达为：

$$\dot{\varepsilon}=A\frac{DEb}{KT}\left(\frac{b}{d}\right)^p\left(\frac{\sigma-\sigma_0}{E}\right)^n\qquad(9.4\text{-}8)$$

式中，b为柏氏矢量；D为相关的扩散系数；E为弹性模量；K为玻尔兹曼常数；T为绝对测试温度；d为晶粒尺寸；P为晶粒尺寸指数；σ为流变应力；σ_0为门槛应力；n为应力指数；A为几何常数。

按实现超塑性的条件可以将超塑性分为：组织超塑性，相变超塑性和其他超塑性三类。组织超塑性，又称细晶超塑性或恒温超塑性。指材料晶粒通过细化、超细化和等轴化，在变形期间保持稳定，在一定变形温度区间（$T>0.5\ T_m$）和一定变形速度条件下（应变速率在$10^{-4}\sim10^{-1}$之间）所呈现出的超塑性；相变超塑性，又称为转变超塑性或变态超塑性。是材料在变动频繁的温度环境下受应力作用时经多次循环相变或同素异形转变而得到的很大的变形量；其他超塑性主要包括短暂超塑性、相变诱发超塑性以及消除应力退火过程中，应力作用下积蓄在材料内能量释放获得的超塑性。

在金属基复合材料中，增强体和基体的相互协调成了影响其超塑性的重要因素。在合金中，两相晶界间滑动被普遍认为是超塑性变形的主要机制。在金属基复合材料中，晶粒也要长大，而其长大的过程又受到增强体的限制。这就使大量位错在增强体附近沉积下来造成了应力集中，使孔洞得以形成和长大。因此，复合材料中影响超塑性的重要指标并不是晶粒度，增强体为孔洞的形核与长大所创造的条件则成了关键。复合材料中基体由于受到增强体的限制，其晶粒度一般均较小，而且在拉伸过程中也不易长大，所以很少需要为了获得细小的晶粒度而进行复杂的热处理过程。影响金属基复合材料超塑性的另一个重要因素是界面状态。影响金属基复合材料超塑性的因素还有温度、应变速率、应变硬化、晶粒形状、内应力、组织状态、增强体的含量、尺寸以及分布方式等。

超塑性变形过程中组织变化有以下特点。

1）晶粒形状与尺寸的变化　变形时晶粒等轴化，超塑变形后晶粒长大。

2）晶粒的滑动、转动和换位。

3）晶粒折皱带　超塑性拉伸后的初始晶界呈现宽带区。宽带区中有条纹，称为条纹带（striated band）。有两种观点，一种认为条纹带的出现是扩散蠕变的证据。另一种认为扩散蠕变并不是产生这些条纹带的惟一原因，而是由晶界迁移和从材料内部挤出的新晶粒所形成。

4）位错　晶界处发生了强烈的位错攀移和相消的过程。在超塑性变形时，金属内部可动位错密度比未变形时高出许多。这是由于微细晶粒可提供大量晶界，使晶界滑动容易产生，但与此伴生的应力集中也增多，且集中在晶界及其附近，从而导致产生更多的位错，以便松弛应力集中。这些过程以极快的速度同时发生，否则不能保证晶界滑动的连续性。当变形较大时，位错密度增高较多，同时较明显地集中于晶界及三角晶界处。但在这些地方并未发现位错塞积现象，说明在晶界处发生了强烈的位错攀移和相消过程。

5）空洞　空洞在高温拉伸时可以通过两种方式发生：外部缩径和内部空穴。空洞是超塑性变形过程中普遍存在的组织变化。在超塑性变形到达一定变形程度，就会出现空洞的形核，然后随着变形增加，空洞长大，发生空洞的聚合或连接，最终导致材料断裂。

按照空洞形状分，空洞大致可分为两类：一类为产生于三晶粒交界处的楔形空洞或V形空洞，这类空洞是由于应力集中产生的；另一类为沿晶界，特别是相界产生的圆形空洞或O形空洞，它们的形状多半接近圆或椭圆。这类空洞可以看作是过饱和的空位晶界（或相界）汇流、聚集（沉淀）

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

而形成的。

空洞形核有两种观点：一为复合材料变形前就存在，或者为超塑性变形的晶界滑移过程中，经过一定的应变量后在界面上形成的。Stroh 运用 Zener 的假设（在剪切应力作用下发生晶界滑动时，在三叉晶界处产生裂纹）提出的空洞形核条件如下：

$$\tau^2 > \frac{12\nu G}{\pi L} \tag{9.4-9}$$

式中，τ 为剪应力；ν 为空洞的表面能；L 为滑动晶面长度（相当于晶界凸起之间距离或晶界粒子之间距离）；G 为剪切模量。

在超塑性变形过程中，随着晶界滑移的进行，由于颗粒与基体的弹性模量等物理性能不同，以及硬颗粒对滑移的阻碍作用必将产生界面应力集中，特别对尺寸较大的颗粒，这些界面应力难以释放，因此，颗粒/基体的界面成为空洞优先形核位置。极限颗粒尺寸可由下式表示：

$$\Delta = (\Omega\sigma\delta D_{gb}/KT\dot{\varepsilon})^{1/3} \tag{9.4-10}$$

式中，Ω 为原子体积；σ 为流动应力；δD_{gb} 为边界扩散；K 为玻尔兹曼常数；T 为热力学温度；$\dot{\varepsilon}$ 为应变速率。当颗粒尺寸小于 Δ 时空洞的生成是有限的，反之，将引起明显的空洞生成扩散。

空洞的连接大多发生在增强体颗粒与基体的界面上，连接方向与拉伸轴存在一定的角度。所以，复合材料超塑性变形过程中空洞的连接也许与复合材料中增强颗粒与基体界面受到的剪切应力有关。应力集中可能是促进空洞形核的主要因素。

一般认为，超塑性变形过程中空洞长大的机制有两种：一是反应力促进空洞沿晶界扩散的长大机制；另一是空洞周围材料的塑性变形引起空洞长大机制。在扩散空洞长大时，根据 Beere 和 Speight，空洞长大速率可由下式表示：

$$\left(\frac{d_r}{d_\varepsilon}\right)_d = \frac{2\Omega\delta_{gb}D_{GB}}{KT}\times\frac{1}{r^2}\left(\frac{\sigma-2\nu/r}{\dot{\varepsilon}}\right)\alpha \tag{9.4-11}$$

式中，Ω 为原子体积；δ_{gb} 为晶界宽度；D_{GB} 为晶界扩散系数；r 为空洞半径；ν 为表面能；σ 为流动应力；T 为热力学温度；$\dot{\varepsilon}$ 为应变速率；K 为玻尔兹曼常数；α 为考虑空洞尺寸与间距的系数，其值为：

$$\alpha = \frac{1}{4\ln(\lambda/2r) - [1-(2r/\lambda)^2][3-(2r/\lambda)^2]} \tag{9.4-12}$$

式中，λ 为空洞之间的距离。

研究表明，空洞在金属及合金超塑性变形过程中广泛存在，然而在超塑性变形过程中空洞的形状是不规则的，因此定性地分析空洞的形状是研究超塑性变形机制的关键。复合材料中液相的存在可以有效地松弛由晶界滑移产生的应力集中，进而限制空洞的长大。

空洞形成后随应变的增加将连续长大，空洞生长机理一般有两类：扩散控制理论和塑性变形控制理论。扩散控制理论认为空位是在应力作用下，通过晶界扩散到空洞处造成的。塑性变形控制理论认为空洞长大是空洞周围基体塑性变形的结果。

空洞体积分数与应变之间存在指数关系：

$$C_v = C_{v0}\exp(\eta\varepsilon) \tag{9.4-13}$$

C_{v0} 为零应变时的空洞量，空洞生长速率指数即为 $\ln C_v-\varepsilon$ 曲线的斜率。

应变速率敏感指数（m 值）是超塑性变形时的一个重要特征量，它受变形速率、变形温度和组织结构等因素的影响。长期以来，为了便于使用一直将应变速率敏感指数作为给定变形条件下的常数。Stowell 以不变的应变速率敏感指数为基础提出了空洞受基体塑性变形控制长大的一个模型：

$$df_v/d\varepsilon = \eta_v f_v \tag{9.4-14}$$

式中，η_v 为材料常数。Pilling 给出了 η_v 的计算式为：

$$\eta_v = \frac{1+m}{m}\sinh\left\{\frac{2(2-m)}{2+m}\times\frac{1}{3}K_s\right\} \quad (K_s = 1\sim2) \tag{9.4-15}$$

抑制与减少空洞的措施：①通过改变材料的成分、组成和组织等内在因素，抑制空洞的形成与长大；②通过预先热处理可获得极细的晶粒度并抑制空洞的形核和长大；③通过变形后的退火处理，减少空洞；④通过变形后的热等静压压实使空洞减少或根除。

在载荷、温度和环境的作用下，材料中微观空洞的形核、长大和聚合，不但造成宏观裂纹的发生和最终的断裂，也引起强度、刚度和韧性的降低以及使用寿命的缩短等材料劣化（即损伤）现象。力学工作者把微观空洞的力学效应通过一种叫做“损伤变量”的内部状态变量引入连续介质力学理论中，发展成为“损伤力学”。

对超塑性材料而言，下面的方程式就是超塑性变形时材料的损失演变方程：

$$D = \left[B'\int_0^p \exp\left(\frac{\sigma_m}{\sigma_e}\right)dp\right]^{B_1} = (B')^{B_1}\left[\int_0^p \exp\left(\frac{\sigma_m}{\sigma_e}\right)dp\right]^{B_1}$$
$$= B_0\left[\int_0^p \exp\left(\frac{\sigma_m}{\sigma_e}\right)dp\right]^{B_1} \tag{9.4-16}$$

式中，$B_0 = (B')^{B_1}$，它与 B_1 均为材料特性常数，可通过单向拉伸试验确定，它不仅适用于比例加载情况，也适用于非比例加载情况。只要在单向拉伸时确定了材料特性常数 B_0 和 B_1，就可确定在任意加载路径下超塑性变形后损失变量值 D。图 9.4-17 为空洞形成示意图。

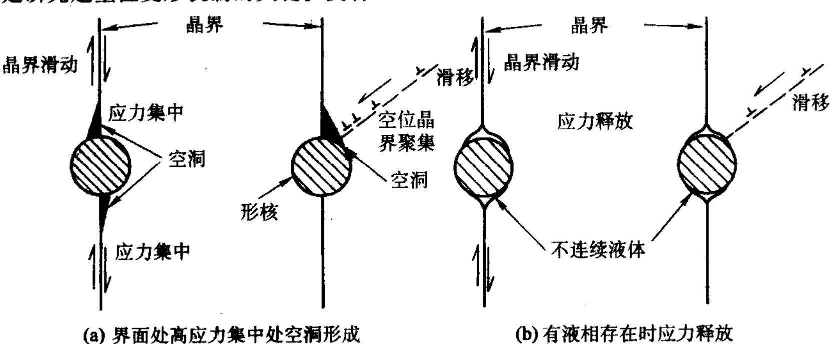


图 9.4-17 空洞形成示意图

超塑性材料一般都是空洞敏感材料，成形过程中空洞的演变会大大降低成形材料的成形性能及成形后零件的使用性能，因此认识超塑性成形过程中空洞损伤演变的规律极具理论价值和实际意义。但对于超塑性成形这类高温、模腔封

闭、变形机制复杂的金属成型问题，常规方法测试分析困难，成本高、准确性差，效果难如人意。而基于现代有限元方法的数值模拟技术则为此类问题的解决提供了有效的手段，成为材料加工领域最具有发展前景的前沿方向之一。表 9.4-23 和表 9.4-24 分别给出了铝、镁、锌和钛基复合材料超塑变形性能。

表 9.4-23　铝基复合材料的超塑变形性能

复合材料	温度/K	晶粒/μm	m 值	Q_{app}/J·mol^{-1}	应变速率/s^{-1}	伸长率/%
15%SiCp/IN9052	823	—	0.5	—	5	610
15%SiCp/PM-64	773~789	8	0.3	—	2×10^{-4}	450
20%Si_3N_4p/5052Al	818	1	0.5	—	1	700
20%Si_3N_4p/6061Al	818	3	0.5	—	1×10^{-1}	450
20%Si_3N_4p/6061Al	833	1	0.5	—	2	620
12%SiCw/7475Al	773	6.4	0.5	—	1×10^{-3}	450
20%SiCw/2124Al	798	—	0.5	218	3×10^{-1}	300
20%SiCw/2124Al	748~823	1	0.3	218	1.3×10^{-1}	300
Si_3N_4w/2124Al	798	—	0.4	140	5×10^{-1}	150
βSi_3N_4w/2124Al	798	—	0.5	—	1.7×10^{-1}	250
Si_3N_4w/7064Al	798	—	—	—	2×10^{-1}	250
βSi_3N_4w/6061Al	798	—	—	—	2×10^{-1}	250
βSi_3N_4w/2124Al	798	—	0.5	—	2×10^{-1}	250
20%βSi_3N_4w/6061Al	798	—	0.5	—	1.6×10^{-1}	300
20%Si_3N_4w/6061Al	818	3	0.5	—	2×10^{-1}	600
20%βSi_3N_4w/7064Al	818	3.5	0.4	—	2×10^{-1}	230
15%SiCp/2014Al	753	—	0.4	—	2×10^{-4}	349
15%SiCp/7475Al	788	—	0.4	—	2×10^{-4}	310
(10~15)%SiCw/7475Al	793	—	0.5	—	2×10^{-4}	350
15%SiCp/Al-Zn-Mg-Cu（PM64）	773	—	0.3	—	2×10^{-4}	450
15%SiCp/2618Al	833	—	—	—	3.3×10^{-3}	400
15%SiCp	783	—	—	—	8.33×10^{-3}	210
10%SiCp/2024Al	788	—	0.4	—	5×10^{-4}	293~685
19%Al_2O_3/6061Al	803	—	0.6	—	7.2×10^{-3}	135

表 9.4-24　镁、锌、钛基复合材料的超塑变形性能

复合材料	温度/K	伸长率/%	m 值	应变速率/s^{-1}
20%TiCp/Mg-5Zn	743	340	0.33	6.7×10^{-2}
17%SiCp/Mg-5.5Zn-0.5Zr	723	360	0.33	1
19.7%SiCw/MB15	613	200	0.35	—
12%AlNp/Mg-5%Zn	673	150	0.3	10^{-3}
(5~10)%SiCp/AZ31	773	100	0.3	2×10^{-3}
(5~15)%SiCp/Zn-4Al-3Cu	513	260	0.4	2×10^{-3}
10%TiCp/Ti-4Cr	1 013	200	0.3	4.17×10^{-3}
10%TiC/Ti-6Fe	963	820	0.3	4.17×10^{-3}

4.1　金属基复合材料半固态超塑性

超塑性变形过程中，增强体的存在带来了微观结构的三个关键的变化：①热机械加工过程使晶粒结构细化；②超塑性变形过程中阻止晶粒长大；③产生了许多增强体界面。增强相的加入会引起合金元素的偏析，在高温拉伸过程中产生液相。少量不连续分布的液相可协调晶界的滑动，缓解应力集中，抑制空洞的长大。这是对以往超塑性变形的伴随机制的一次突破。如果界面液相的存在具有普遍性的话，对液相析出量的适度控制将有助于获得更大的伸长率。变形机制和高应变速率超塑性变形时空洞的形成是值得进一步研究的课题，尤其是液相与空洞的相互作用问题更值得深入研究。铝基复合材料超塑性变形的最佳温度是在其基体的固相线附近，因此，在超塑性变形时，铝基复合材料中可能会出现一些液相，液相对铝基复合材料超塑性变形行为的影响是当前铝基复合材料超塑性研究中的一个热点。少量液相存在使空洞长大速率降低，这是由于液相的存在改变了晶界处的应力状态。液相存在可以减少应力集中。但是，当液相过多时，液相的存在使激活能提高，复合材料的晶界与界面会失去结合力从而很易形成空洞，结果伸长率会大幅度下降。这就说明，变形及断裂机制受液相的体积分数以及液相的分布影响。尽管高应变速率超塑性可能依靠界面液相，但它不是必要条件。

Kim 认为在高于固相线温度下，高应变速率超塑性变形

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

行为应由晶须与基体间黏性层的剪切来解释。增强体不变形，在晶须与基体间的液相黏性层内存在速度梯度，相对滑动为黏性层的非牛顿流体运动，可把剪切表示为：

$$\tau = \eta \frac{dv}{dh} \quad (9.4\text{-}17)$$

式中，v 为黏性层的相对变形速度；h 为黏性层厚度。

B.Q.Han 为颗粒增强 MMCs 的高速超塑性提出了一个新的理论模型。他认为流变模型类似于半固态金属成形过程，用它来解释 MMCs 的超塑性变形不合适。因为只有当材料中液相体积分数很高时，基体晶粒和强化相完全分开流变模型才适用。但是，实际上很多情况，液相体积分数不太高。因为 MMCs 的超塑性变形温度接近或略高于复合材料固相线温度。此外 MMCs 高速超塑性结果表明，当跨过固相线温度时没有任何力学性能的不连续，这与流变模型的预测不吻合，因此流变的模型不能解释 MMCs 的高速超塑性，特别是当温度接近材料的固相线温度时。B.Q.Han 提出了一个模型，采用晶界滑移和界面滑移来解释 MMCs 的高速超塑性：

$$\dot{\varepsilon}_t = \dot{\varepsilon}_{GBS} + \dot{\varepsilon}_{IS} \quad (9.4\text{-}18)$$

$$\dot{\varepsilon}_t = \frac{\pi(1-\nu)b^3}{18\times 3^{1/2}GKTh^2}\left(\frac{2d_m - d_r}{d_m}D_{gb} + \frac{d_m - d_r}{d_m}D_1\right)(\sigma - \sigma_0)^2 \quad (9.4\text{-}19)$$

$$\dot{\varepsilon}_t = \frac{1}{1-f_{li}}\frac{\pi(1-\nu)b^3}{18\times 3^{1/2}GKTh^2}\left(\frac{2d_m - d_r}{d_m}D_{gb} + \frac{d_m - d_r}{d_m}D_1\right)(\sigma - \sigma_0)^2 \quad (9.4\text{-}20)$$

式中，$\dot{\varepsilon}_t$ 为总应变速率；h 为位错攀移距离；b 为柏氏矢量；$\dot{\varepsilon}_{GBS}$ 为晶界滑移速率；D_{gb} 为晶界扩散系数；σ 为外加应力；$\dot{\varepsilon}_{IS}$ 为界面滑移速率；d_m 为基体晶粒尺寸；G 为切变模量；ν 为泊松比；d_r 为增强体尺寸；σ_0 为门槛应力；T 为绝对温度；D_1 为界面扩散系数；f_{li} 为充满液相的三结合点占总三结合点的百分数。式（9.9-19）用于变形温度低于基体固相线温度的情况，式（9.9-20）用于变形温度高于基体合金固相线温度的情况。

4.2　金属基复合材料的高速超塑性

限制超塑性成形大规模应用的原因是：①变形速率低，一般应变速率在 $10^{-5} \sim 10^{-4}s^{-1}$ 之间；②变形温度高；③变形过程中材料内部出现大量的孔洞。因而对超塑性实用性的研究目的在于提高应变速率、降低成形温度和减少孔洞数量。这就需要对超塑性变形的力学行为、内部的微观组织结构的变化进行深入的研究和分析，从而认清超塑性变形的本质规律。由于基体、增强体及制备工艺等的差别，不同的复合材料往往在不同的应变速率下表现出超塑性。通常把应变速率小于 $2\times10^{-2}s^{-1}$ 时，称为常规超塑性；应变速率大于或等于 $2\times10^{-2}s^{-1}$ 时，称为高应变速率超塑性（High Strain Rate-Superplasticity，HSRS）。高应变速率超塑性可望为金属基复合材料提供一个有效的近终形成形方法。

一般金属材料在变形时，约有 90% 的形变能转化为热能，在高应变速率变形时，产生的热量来不及散失，造成绝热加热的发生，从而使实际变形温度升高。高应变速率超塑性往往出现在固相线附近的温度范围内，这种由绝热加热使变形温度的升高，很可能导致材料的实际变形温度在固相线温度以上，即材料在液-固两相共存状态下变形。在变形过程中温度的变化可由下式表示：

$$\Delta T = \varepsilon\sigma t / c \quad (9.4\text{-}21)$$

式中，t 为变形经历的时间；c 为定体积比热容。

Atul 等从塑性变形能角度出发，给出下式：

$$\Delta T = \frac{0.9}{\rho C_p}\int \sigma d\varepsilon \quad (9.4\text{-}22)$$

式中，ρ 为材料密度。

Johnsoh 和 Cook 提出了形变应力与温度、应变及应变速率达关系：

$$\sigma = (\sigma_0 + B\varepsilon^N)(1 + C\ln\varepsilon)\left[1 - \left(\frac{T}{T_m}\right)\right] \quad (9.4\text{-}23)$$

式中，σ_0 为材料的屈服强度；T_m 为熔点；B、C、N 为常数。

式（9.4-22）与式（9.4-23）合并得

$$\int_{\frac{T_0}{T_m}}^{\frac{T_f}{T_m}} \frac{dT}{T} = \frac{0.9\ (1 + \ln\varepsilon^c)}{\rho c p}\int_0^{\varepsilon_f}(\sigma_0 + B\varepsilon^N)\ d\varepsilon \quad (9.4\text{-}24)$$

式中，T_0 为变形结束时的应变；T_f 为变形结束温度；ε_f 为变形结束时的应变。

上式较为全面地反映了变形过程中温度变化与材料特征和变形条件的关系。

与常规超塑性合金不同，某些金属基复合材料在较高的应变速率下也出现超塑性，这在超塑性研究领域中是一项突破性的进展。因为制约传统超塑性大规模应用的关键因素之一就是其低的应变速率，由此而引起了慢的成形速度与低的生产效率。所以通常认为超塑性成形仅仅应用在一些难于机加工的复杂零件。然而，高应变速率超塑性的出现为超塑性大规模商业化应用带来了希望，同时也为解决金属基复合材料等难加工材料的成形提供了一条有效的途径。

4.3　金属基复合材料超塑性变形机理

金属基复合材料的超塑性变形机理仍是以普通的超塑性理论作基础，然后再结合复合材料的特殊性来研究。超塑性变形过程中晶须对基体的增强作用取决于晶须的流动性、晶体结构和化学性质，同时也取决于晶须与基体界面的化学成分、低熔点区及液相的存在。关于超塑性变形机理，目前尚无一个统一的完整理论。但是，从定性的意义上来说，对组织超塑性变形起主导作用的是一种晶界行为，即晶界滑移。此外，还有晶粒转动。除此以外，为了保持材料的连续性，还必须有某些其他的变形机理作为补充。因而，超塑性变形是以晶界滑移为主导的、多种机理共同作用的结果。晶界滑动是超塑性流动的主要变形方式。但是，如果在与第三个晶粒相交处没有必要的调节，两晶粒之间的滑动就不会发生。通常认为，调节机制决定着超塑性流动的动力学，它可以包括扩散和位错过程。各种各样的超塑性理论模型主要区别是在于如何调节晶界滑动带来的应力集中的细节上。

（1）扩散蠕变机理

J.Cadek 等研究认为，铝基复合材料的蠕变速率由晶格扩散控制，在颗粒增强铝基复合材料中，亚晶界很可能被增强体颗粒钉扎，使材料组织不变。由于基体晶格扩散控制应变速率，因此有

$$\frac{\dot{\varepsilon}_m KT}{DGb} = A\left(\frac{\sigma - \sigma_0}{G}\right)^n \quad (9.4\text{-}25)$$

式中，K 为玻尔兹曼常数；b 为 Burgers 矢量；G 为切变模量；D 为基体晶格扩散系数；A、n 为常数；T 为热力学温度；σ 为施加应力；σ_0 为极限应力；$\dot{\varepsilon}_m$ 为扩散控制的应变速率。由上述变形机理所获得的表观激活能大于基体晶格扩散激活能，这是由于复合材料在变形时，温度与切变模量，特别是与极限应力之间的复杂函数关系而造成的。假设 $n=5$，复合材料的极限应力随温度的增加而降低。这种变形机理，适用于很低的应变速率，所以是一种低应变速率的蠕变机理。

（2）以滑移为主的变形机理

R.S.Mishra 等在晶界滑移基础上，提出下列计算模型：

$$\frac{\dot{\varepsilon}_m KT}{DGb} = A\left(\frac{\sigma - \sigma_0}{G}\right)^n\left(\frac{b}{d}\right)^p \quad (9.4\text{-}26)$$

式中，d 为晶粒直径；D 为扩散系数；$\dot{\varepsilon}_m$ 为应变速率；p 为常数；其余同前式。

以式（9.4-26）为基础获得的激活能远大于铝的晶格扩散激活能。铝基复合材料的超塑性变形是以晶粒与增强体界面间的滑移为主，同时也存在扩散过程。

Kim 等在研究铝基复合材料时发现，在应变速率大于 $5\times10^{-1}s^{-1}$时，应变速率敏感性指数 m 值发生明显变化。由此认为，由于应变速率变化而使变形机理发生了变化。在低应变速率区，即应变速率小于 $5\times10^{-1}s^{-1}$时，激活能接近于基体的位错蠕变激活能，因此认为这时为位错蠕变机理。在高应变速率区，即应变速率大于$5\times10^{-1}s^{-1}$时，激活能接近于纯铝的晶格扩散激活能。因此认为在高应变速率区是晶粒与增强体间和基体晶粒间的界面滑移机理。大多数研究者认为，晶界滑动是组织超塑性的主要变形机制，其他变形机制作为协调机制共同存在于超塑性变形过程中。晶界通过滑动增加了拉伸轴向上的晶粒数，从而获得大的伸长率。在这个过程中，其他协调机制释放界面处的应力集中，抑制空洞生长速率。目前已经建立的超塑性变形机理大多是在考虑如何协调晶界滑动与转动的基础上提出的。

(3) 高应变速率超塑性变形机理

一般认为，超细晶粒和接近固相线温度是实现高应变速率超塑性的重要条件。变形温度高于固相线温度或由于绝热变形使实际变形温度高于固相线温度时，在晶间产生液相薄层，使变形在固液两相共存状态下进行。通过液相薄层剪切实现晶粒间和晶粒与增强体间彼此滑动。液相薄层像润滑剂一样，使增强体与基体晶粒间滑动更容易，从而提高了伸长率。Nieh 等用流变学的观点来解释高应变速率超塑性变形机理，认为变形是非牛顿流体流动，因此表示为

$$\eta = k\dot{\gamma}^{-p}\mu \qquad (9.4\text{-}27)$$

滑动的剪切应力表示为

$$\tau = k\dot{\varepsilon}^{m} \qquad (9.4\text{-}28)$$

式中：η 为剪切黏度；$\dot{\gamma}$ 为剪切应变速率；k、p 为材料常数；$m=1-p$ 是应变速率敏感性指数。在高于基体固相线温度和高应变速率下超塑性变形，晶粒间和晶粒与增强体间相对滑动，并且滑动是通过液相黏性层的剪切来实现的。但是，液相作用及其与晶界滑移的关系等，还有待于进一步研究。表 9.4-25 给出了在不同增强相体积分数下金属基复合材料的高应变速率超塑性。

表 9.4-25　金属基复合材料的高应变速率超塑性

材　料	温度 /K	m 值	应变速率 /s^{-1}	最大伸长率 /%
20%SiCw /2124Al	798	0.3	0.3	300
20%Si_3N_4p（0.2 μm）/2124Al	773	0.3	0.3	280
20%Si_3N_4p/（1.0 μm）2124Al	788	0.4	0.04	840
20%β－Si_3N_4w/2124Al	798	0.5	0.2	250
20%Si_3N_4p（0.2 μm）/5052Al	818	0.4	1.0	700
20%SiCw/6061Al	823	0.3	0.2	300
20%Si_3N_4p（0.2 μm）/6061Al	833	0.4	2.0	620
20%Si_3N_4p（0.5 μm）/6061Al	833	0.4	1.0	350
20%Si_3N_4p（1.0 μm）/6061Al	818	0.4	0.1	450
6061Al/20%α－Si_3N_4w	818	0.3	0.3	150
20%β－Si_3N_4w /6061Al	818	0.3～0.5	0.1～0.2	260～600

续表 9.4-25

材　料	温度 /K	m 值	应变速率 /s^{-1}	最大伸长率 /%
10%SiCp（2.0 μm）/7075Al	793	0.5	5.0	300
20%α－Si_3N4w/7075Al	773	0.35	0.18	260
15%AlNp（0.7 μm）/6061Al	873	0.5	1.0	200
20%Si_3N_4p（0.2 μm）/7475Al	788	0.4	4.0	220
15%SiCp/IN9021	823	0.5	5.0	600
20%SiCw/2124Al	798	—	0.3	300
20%SiCw/6061Al	873	—	0.17	440
20%SiCw/2009Al	773	—	0.67	190
20%Si_3N_4p/6061Al	833	—	2	620
20%Si_3N_4p/2124Al	773	—	0.3	280
20%Si_3N_4p/5052Al	818	—	1	700
20%Si_3N_4p/Al－Cu－Mg	788	—	0.04	840
20%Si_3N_4p/Al－Zn－Mg	818	—	1	330
20%Si_3N_4w/6061Al	818	—	0.2	600
20%Si_3N_4w/Al－Mg－Si	833	—	0.1	480
12%SiCw/7075Al	773	—	0.001	450
20%SiCp/6061Al	853	—	0.13	200
17.5%SiCp/8090Al	848	—	0.18	300
17.5%SiCp/6061Al	853	—	0.1	375
15%SiCp/2024Al	793	—	0.008	290
15%SiCp/IN90	913	—	0.01	200
20%Si_3N_4w/Al－Zn－Mg	833	—	0.1	380
αSi_3N_4w/2124	798	—	0.5	150
αSi_3N_4w/7064	798	—	0.2	250
27%αSi_3N_4w/2024Al	773	—	0.17	175
27%αSi_3N_4w/7075Al	773	—	0.18	260
βSi_3N_4w/2124Al	798	—	0.17	250
βSi_3N_4w/6061Al	798	—	0.2	250
20%βSi_3N_4w/6061Al	798	—	0.16	300
20%βSi_3N_4w/2124Al	798	—	0.1	300
25%βSi_3N_4w/6061Al	818	—	0.02	173
27%βSi_3N_4w/Al	903	—	0.1	200
AlNp/IN90	913	—	0.27	246
AlNp/6061	873	—	0.8	500
10%TiCp/Mg－Zn	743	—	0.07	200
15%AlNp/Mg－Al	673	—	0.5	200
20%TiCp（2～5 μm）/Mg－5Zn	743	0.3	0.07	340

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

续表 9.4-25

材　　料	温度/K	m 值	应变速率/s^{-1}	最大伸长率/%
15% AlNp (0.7 μm) /Mg - 5Zn	673	0.3	0.5	256
10%SiCp (2.0 μm) /AZ31	798	0.4	0.5	228
5%SiCp (14 μm) /Zn - 4Al - 3Cu	573	0.4	0.2	130
5%SiCp (14 μm) /Zn - 4Al - 3Cu	533	0.4	0.02	254
(10 ~ 15)%SiCp (14 μm) / Zn - 4Al - 3Cu	513	0.4	0.02	170

5　SiCw/Al 复合材料的机械加工

5.1　SiCw/Al 复合材料的切削加工

(1) SiCw/Al 复合材料的切削机理

1) SiCw/Al 复合材料的塑性变形特点　SiCw/Al 复合材料是由塑性很高的铝合金基体和强度很高并且很脆的 SiC 晶须增强体所组成，并且实验结果都表明，晶须与基体间的界面结合强度很高，在复合材料的变形和断裂过程中不发生界面开裂现象，因此 SiCw/Al 复合材料的塑性变形是由基体铝合金的塑性变形和晶须的转动或折断共同协调完成的。

根据上述 SiCw/Al 复合材料的组成特点，其塑性变形有以下三个特点。

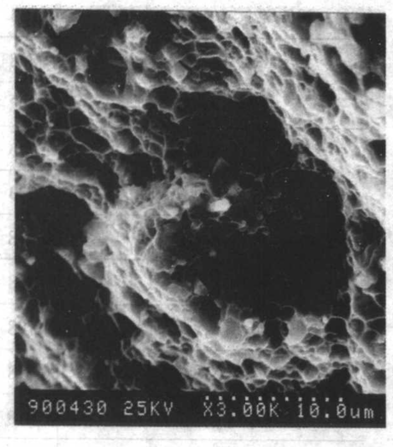
① SiCw/Al 复合材料的屈服强度较低，但变形强化能力较大。由于晶须的存在，当复合材料受外加应力时，晶须周围的基体合金将产生应力集中，导致局部过早出现屈服，因此从宏观上表现为屈服强度较低。随外加应力的增大，这种局部屈服现象增多，同时这些局部塑性变形又受到其他晶须的阻碍，使塑性变形抗力提高，因此从宏观上表现为复合材料的变形强化能力较大。

② SiCw/Al 复合材料受拉伸应力时，从宏观上表现为脆性断裂（拉伸断裂伸长率仅为 2%左右），但在微观上却发生了大量的塑性变形。基体铝合金的塑性很好，在复合材料拉伸过程中，铝合金很容易发生塑性变形，但由于受到晶须的制约，这些塑性变形只能发生在局部的微观区域，并且各个区域的变形方向不一致，所以虽然在一些微观区域内基体铝合金发生了大量的塑性变形，但从宏观上复合材料在拉伸方向上的伸长变形却很小。图 9.4-18 是 SiCw/Al 复合材料的拉伸断口，可以看出，虽然拉伸断裂伸长率仅为 2.5%，但复合材料的拉伸断口却为韧窝型断口，这表明在复合材料断裂之前基体合金发生了大量的塑性变形。

③ SiCw/Al 复合材料的塑性变形能力与其所受应力状态关系很大。当受拉伸应力时，由于复合材料中晶须的应力集中作用，使很多区域内萌生微裂纹，这些微裂纹在拉伸应力作用下很容易扩展并连接，导致复合材料断裂，因此 SiCw/Al 复合材料的拉伸断裂伸长率很低。当受压缩应力时，一方面复合材料中晶须受力矩的作用容易发生转动配合基体合金的塑性变形，使微裂纹不易萌生；另一方面，产生的微裂纹在压应力作用下不易扩展，因此 SiCw/Al 复合材料在压缩应力下表现出较大的塑性变形能力。尤其是在挤压变形过程中，复合材料受三向压应力状态，塑性变形能力更大。在 SiCw/Al 复合材料热挤压变形时，一次挤压比可以达到22:1。

2) SiCw/Al 复合材料切削过程材料去除机制　切削 SiCw/Al 复合材料时的材料去除机制与切削常用塑性金属时基本相同，切削过程中都有可能产生鳞刺现象。但由于 SiCw/Al 复合材料具有上述独特的塑性变形特点，所以在其切削过程中可能存在一些特殊现象，为此本工作采用聚晶金刚石车刀，在 S1 - 255 超精密车床上进行了一些切削机理探讨方面的试验。

试验结果表明，SiCw/Al 复合材料切削过程中在聚晶金刚石车刀上形成积屑瘤。积屑瘤产生主要是由于 SiCw/Al 复合材料具有一定的塑性，并且基体铝合金与聚晶金刚石之间有一定的粘接强度，此外 SiCw/Al 复合材料易产生加工硬化，这也是容易产生积屑瘤的一个因素。



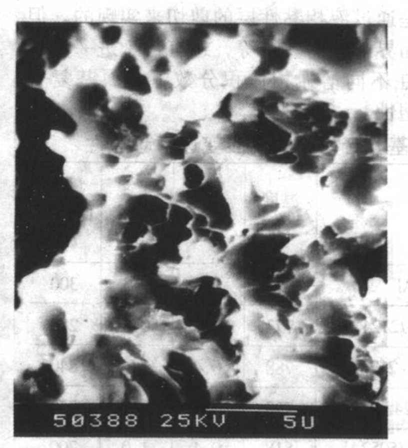


图 9.4-18　SiCw/Al 复合材料的拉伸断口

伴随着积屑瘤的形成，SiCw/Al 复合材料加工表面同时形成了鳞刺，如图 9.4-19 所示。由于 SiCw/Al 复合材料中存在着晶须硬脆相，所以在其鳞刺形成过程中还存在一些特殊性，具体体现在导裂阶段和层积阶段。由于晶须的应力集中作用，在切削 SiCw/Al 复合材料时，切削刃附近的塑性变形区内不同的微观区域所受的应力大小不同，因此在开裂时应力较大的区域将更容易形成较大的裂口。另外，由于切削层在前刀面的停留，对切削层起挤压作用，使刀尖附近切削层中的压应力增加，引起了 SiCw/Al 复合材料塑变能力的提高，从而使鳞刺更加严重。

由于 SiCw/Al 复合材料中存在着微观各向异性，使其在切削过程中可能产生撕裂破坏。在切削各向同性材料时，刀刃前方工件上的裂纹在第一变形区内传播，而且传播方向大致是沿着主切削力方向即切削速度方向，所以裂纹并不会扩展到加工面之下，有利于形成较为光滑的加工表面。但是对于 SiCw/Al 复合材料这样微观各向异性材料，情况则有所不

图 9.4-19　SiCw/Al 复合材料切削表面鳞刺扫描电镜照片

同。SiC 晶须是长径比为 20 左右的长棒状单晶体，对于 SiCw/Al 复合材料中每根晶须及其周围的微小区域，在不同方向上有不同拉伸强度，沿垂直于晶须轴向的方向强度较弱，产生拉伸与撕裂的可能性较大。另外，裂纹扩展到与其扩展方向夹角不同的晶须时，晶须对裂纹的扩展具有不同抵抗阻力，裂纹倾向于沿晶须方向扩展，而不易在垂直于晶须方向扩展。因此，SiCw/Al 复合材料的微观不均匀性将导致某些裂纹扩展到已加工表面层以下，影响了表面粗糙度。

3）SiCw/Al 复合材料切削表面残余应力形成机理　SiCw/Al 复合材料切削表面残余应力的形成机理比较复杂，影响因素较多，其中里层材料弹性变形恢复是影响表面残余应力的主要因素，另外，由于基体铝合金的线胀系数比 SiC 晶须高 5 倍，所以切削表面还将产生残余热应力。

上述分析结果和切削表面电镜观察结果都表明，在 SiCw/Al 复合材料的切削过程中，材料表面发生了大量的塑性变形。在材料表面发生塑性变形的同时，里层材料将产生弹性变形。当切削过程结束后，里层材料的弹性变形恢复将使材料切削表面产生残余应力。试验结果表明，SiCw/Al 复合材料切削表面的残余应力均为残余压应力，所以切削过程中里层材料产生的弹性变形应该是拉伸弹性变形。

在切削 SiCw/Al 复合材料过程中，由于切削热的作用，将使材料表面的温度提高。切削过程结束后，材料表面温度下降，SiCw/Al 复合材料将发生收缩变形。由于基体铝合金的线胀系数远大于 SiC 晶须，所以铝合金的收缩变形将受到 SiC 晶须的限制，导致在 SiCw/Al 复合材料切削表面的基体铝合金中产生残余拉应力。

（2）SiCw/Al 复合材料的切削性能

1）切削参数对 SiCw/Al 复合材料表面粗糙度的影响　图 9.4-20 显示出了切削速度 v、进给速度 v_f 和切削深度 a_p 对 SiCw/Al 复合材料表面粗糙度的影响。从图 9.4-20a 可以看出，随切削速度提高，材料表面粗糙度下降，并且下降趋势越来越小，这与普通金属切削规律基本一致。切削速度对表面粗糙度的影响规律可以从材料切削表面的鳞刺产生和撕裂破坏两方面加以说明。切削表面的扫描电镜观察结果表明，随切削速度的提高，鳞刺现象减弱，如图 9.4-21 所示，这主要是由于切屑与前刀面的平均摩擦因数及切屑与前刀面接触宽度降低而使冷焊现象减弱所造成的，符合塑性金属切削的一般规律。另一方面，随切削速度的提高，切削功率增大，刀具能够对工件提供更大的剪切能量，还由于材料的应变速度提高，所以刀具直接剪断晶须的可能性大大增加，这样就减小了材料撕裂破坏的可能性，材料表面出现裂纹的频率及裂纹的大小都降低，因此表面粗糙度也随之减小。

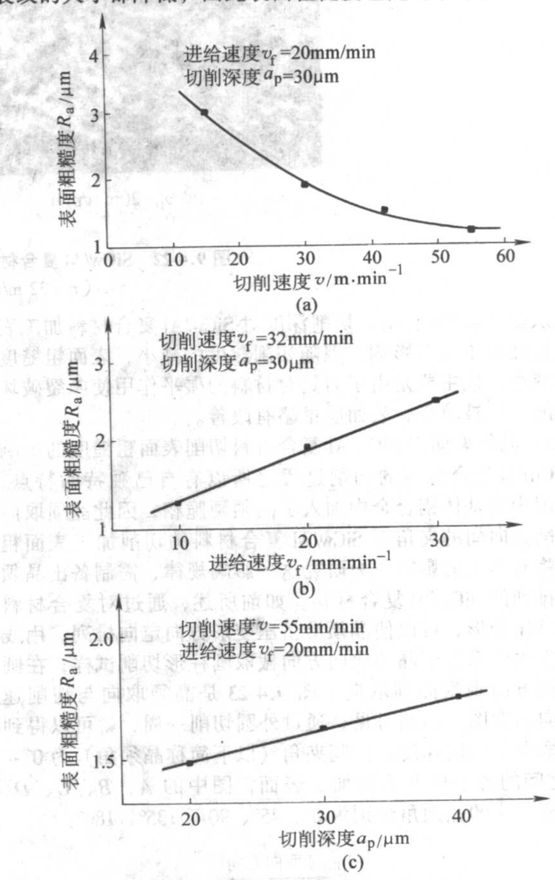
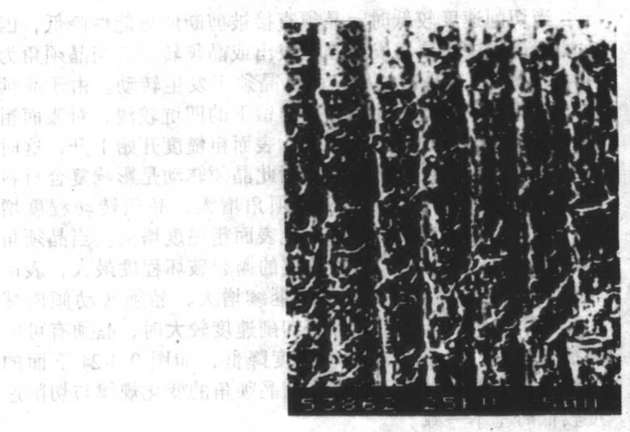
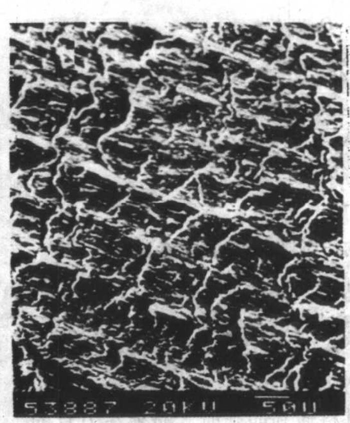


图 9.4-20　切削参数对表面粗糙度的影响



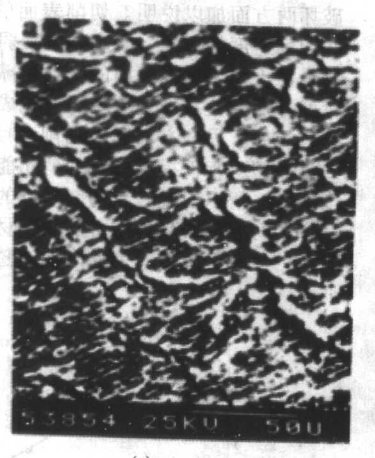


(a) v=16m/min　(b) v=55m/min

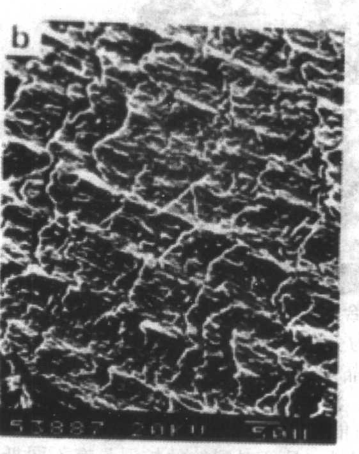
图 9.4-21　SiCw/Al 复合材料在不同切削速度下的表面形貌

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

从图 9.4-20b 可以看出，随进给速度提高，材料表面粗糙度增加。由于进给速度增加，材料加工表面出现鳞刺的概率及形成鳞刺的高度提高，即表面粗糙度增加，如图 9.4-22 所示。另外，SiCw/Al 复合材料切削过程中产生撕裂破坏，在小进给切削条件下，刀具的挤压和碾平作用填平了一些由于撕裂破坏而造成的凹坑，这也降低了材料加工表面粗糙度。



(a) v_f = 20mm/min



(b) v_f=10mm/min

图 9.4-22　SiCw/Al 复合材料在不同进给速度下的表面形貌
（v = 32 m/min，a_p = 30 μm）

从图 9.4-20c 看出，切削深度对 SiCw/Al 复合材料加工表面粗糙度基本没有影响。但随切削深度的减小，表面粗糙度略有减小，这主要是由于刀具对材料的碾平作用使撕裂破坏产生的凹坑被填平，表面质量略有改善。

2）晶须取向对 SiCw/Al 复合材料切削表面粗糙度的影响

SiCw/Al 复合材料的切削过程之所以有自己独特的特点，就是因为在基体铝合金中加入了晶须硬脆相，因此晶须取向与切削方向间的夹角对 SiCw/Al 复合材料的切削加工表面粗糙度将有很大的影响。为研究这一影响规律，需制备出晶须定向排列的 SiCw/Al 复合材料。如前所述，通过对复合材料进行挤压变形，可以使晶须沿挤压变形方向定向排列。用线切割方法沿垂直于晶须取向方向截取圆柱形切削试样，在圆柱端面方向观察晶须取向。图 9.4-23 是晶须取向与切削速度方向示意图。由图可见，通过外圆切削一周，就可以得到晶须取向与切削速度方向间夹角（以下简称晶须角）为 0°～180°之间的各个角度下的加工表面，图中的 A、B、C、D、E 点相对应的晶须角分别为 0°、45°、90°、135°、180°。

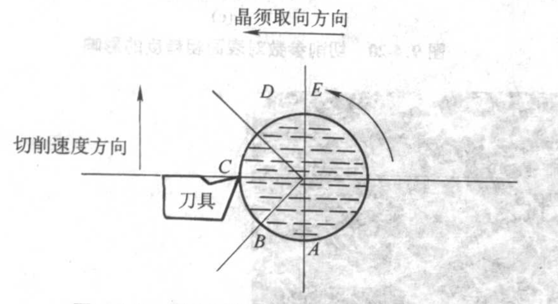


图 9.4-23　晶须取向与切削速度方向示意图

切削试验用刀具为聚晶金刚石车刀，机床为 CM6125，在两组不同的切削参数下得到的试验结果如图 9.4-24 所示。两组数据均表明，当晶须角在 45°附近，表面粗糙度最小；当晶须角为 135°时，表面粗糙度最大。

刀具切削 SiCw/Al 复合材料遇到晶须时，晶须在刀具的作用下可能发生以下三种情况：一种是晶须在复合材料中被拔出；另一种是晶须发生转动；还有一种是晶须直接被刀具剪断。晶须被拔出或发生转动都将使复合材料加工表面里层产生较大的塑性变形甚至形成裂纹或孔洞，使表面粗糙度增大；当晶须直接被刀具剪断时，材料的破坏基本上在预切削面上进行，可以获得较为光滑的加工表面。

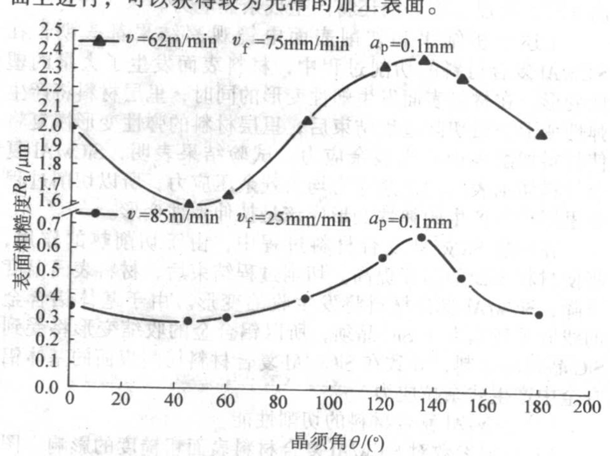


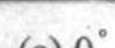
图 9.4-24　晶须角与表面粗糙度关系试验曲线

当切削速度较低时，晶须直接被剪断的可能性降低，因此切削过程中主要是发生晶须拔出或晶须转动。当晶须角为 0°时，晶须很容易被拔出，而且晶须不发生转动。由于晶须平行于加工表面，因此晶须拔出留下的凹坑较浅，对表面粗糙度影响不大。随晶须角增大，表面粗糙度开始上升，这时晶须拔出的可能性已经很低，因此晶须转动是影响复合材料表面粗糙度的主要因素。随晶须角增大，晶须转动程度增加，更容易产生撕裂破坏，因此表面粗糙度增大。当晶须角达到 135°时，由于晶须转动造成的撕裂破坏程度最大，表面粗糙度达到最大。随晶须角的继续增大，晶须转动倾向减小，表面粗糙度开始下降。当切削速度较大时，晶须有可能直接被剪断，使加工表面粗糙度降低，如图 9.4-24 下面的曲线所示，但这时表面粗糙度随晶须角的变化规律与切削速度较低时基本一致。

图 9.4-25 是不同晶须角下的切削加工表面形貌的扫描电镜照片。当晶须角为 0°时，加工表面存在很多与切削速度

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

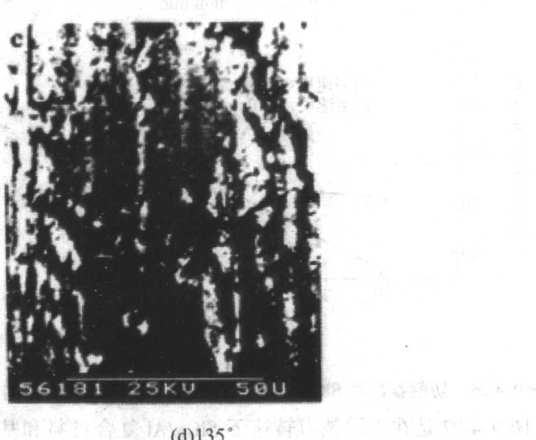
方向平行的长条状凹坑，并且深度较浅，这些凹坑是晶须脱落所致，如图9.4-25a所示。当晶须角为45°时，凹坑的数量和尺寸均减小，这时表面粗糙度较低，如图9.4-25b所示。当晶须角为90°时，晶须不易拔出，表面上的那些凹坑均为由于晶须转动所导致的撕裂破坏所致，如图9.4-25c所示。当晶须角为135°时，加工表面产生了很深的凹坑，表明此时发生了较为严重的撕裂破坏，并且深度较大，这时加工表面粗糙度较大，如图9.4-25d所示。



(a) 0°

(b) 45°

(c) 90°



(d)135°

图9.4-25 不同晶须角的SiCw/Al复合材料切削表面形貌

($v = 85$ m/min, $v_f = 25$ mm/min, $a_p = 0.1$ mm)

3）切削参数对SiCw/Al复合材料表面残余应力的影响

从前面的分析可知，SiCw/Al复合材料切削表面残余应力的形成机理比较复杂，影响因素较多，另外目前对SiCw/Al复合材料表面残余应力的测定手段还不十分成熟，因此研究切削参数对SiCw/Al复合材料表面残余应力的影响规律比较困难。但是，对于精密切削，表面残余应力是一个不可忽视的因素，因此本工作利用X射线应力仪测定了不同切削条件下SiCw/Al复合材料表面残余应力，并对测量结果进行了初步的分析和讨论。

图9.4-26示出了切削速度、进给速度和切削深度对SiCw/Al复合材料表面残余应力的影响规律。从图9.4-26a可以看出，随切削速度提高，表面残余应力无论在法向（垂直于切削速度方向）还是切向（平行与切削速度方向），都有残余压应力随之减小的趋势。这一现象可从以下三方面分析：第一，随切削速度提高，后刀面与工件间摩擦系数减小，因此降低了由于弹性变形恢复所造成的表面残余压应力数值；第二，由于切削速度的提高使复合材料中晶须直接被剪断的可能性增大，从而减小了加工表面的塑性变形，因此也降低了由于弹性变形恢复所造成的表面残余压应力数值；第三，随切削速度的提高，切削温度上升，使切削表面由于残余热应力所造成的残余拉应力数值提高，因此造成材料加工表面的残余压应力数值降低。

从图9.4-26b可以看出，随进给速度提高，法向表面残余压应力数值减小，而且切向表面残余压应力的数值增大。随进给速度增加，刀具对材料在法向的挤压和碾平作用降低，表面塑性变形程度减小，撕裂破坏加剧，材料里层的弹性变形也随之增强，因此在切向表面残余压应力数值增大。

随切削深度增加，复合材料表面残余应力增大，如图9.4-26c所示。随切削深度增加，刀具对材料的塑性挤压降低，由弹性变形恢复所导致的加工表面残余压应力数值减小。另外，随切削深度增加，切削热提高，所以由残余热应力导致的加工表面残余拉应力增加，这也使表面残余压应力数值降低。

综上所述，SiCw/Al复合材料切削加工表面均为残余压应力，切削用量对表面残余应力的影响规律如下：随切削速度及切削深度的增加，表面残余压应力数值降低；随进给速度的提高，法向表面残余压应力数值减小，而切向表面残余压应力数值增大。

5.2 SiCw/Al复合材料的铣削加工

（1）SiCw/Al复合材料铣削加工表面粗糙度

SiCw/Al复合材料的铣削加工是在改装的ZA 4012台式钻床上进行的，铣削刀具为5 mm高速钢圆柱立铣刀，进给速度为2.2 cm/min，铣刀转速分别为450 r/min、800 r/min和1 400 r/min，对应的铣削速度分别为7.1 m/min、12.6 m/min和22.0 m/min。在以上铣削参数下，分别对SiCw/Al复合材料和基体铝合金进行铣削加工，然后在Taylor Hobson－6上测定铣削加工表面粗糙度。

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

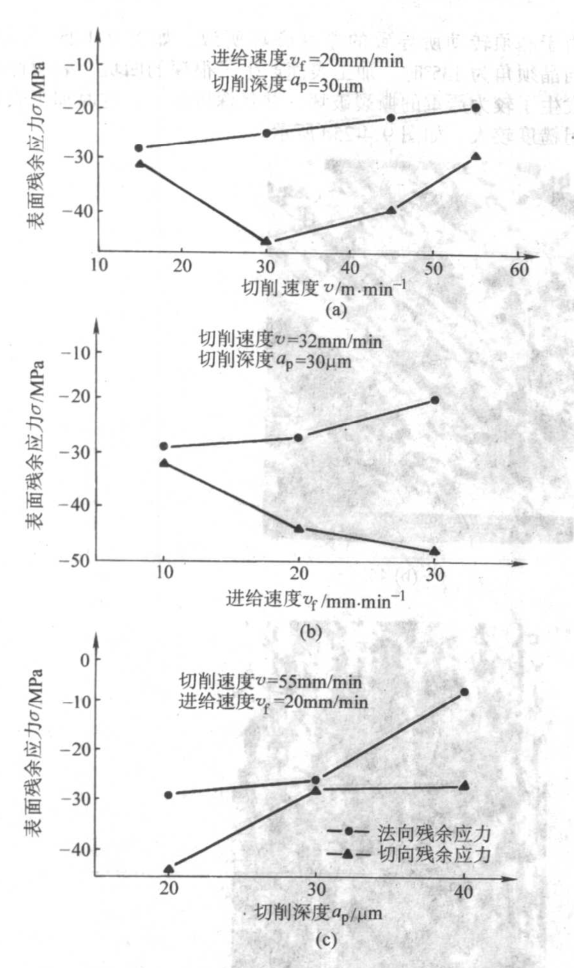


图 9.4-26 切削参数对 SiCw/Al 复合材料表面残余应力的影响

图 9.4-27 是在不同铣刀转速下 SiCw/Al 复合材料和基体铝合金的铣削加工表面粗糙度。从图中可以看出，在选定的这些铣削参数下，SiCw/Al 复合材料和基体铝合金的铣削加工表面粗糙度相差不大。SiCw/Al 复合材料在12.6 m/min 的铣销速度下表面粗糙度较低，而高于或低于这个铣销速度时表面粗糙度均增大，这说明铣削 SiCw/Al 复合材料时，铣削速度有一个最佳值，即不能太低也不能太高，尤其是速度较低时，表面粗糙度较大。在所选定的铣削速度范围内，基体铝合金的表面粗糙度随铣削速度的降低而减小。

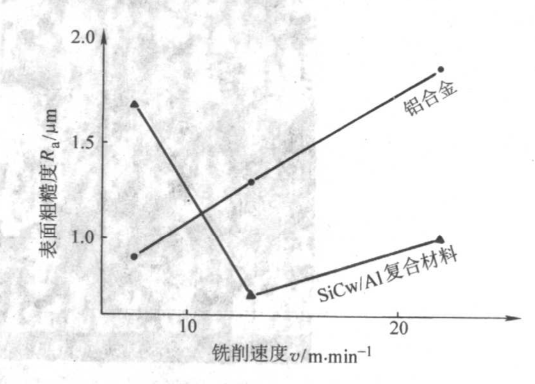


图 9.4-27 SiCw/Al 复合材料和合金表面粗糙度和铣削速度的关系

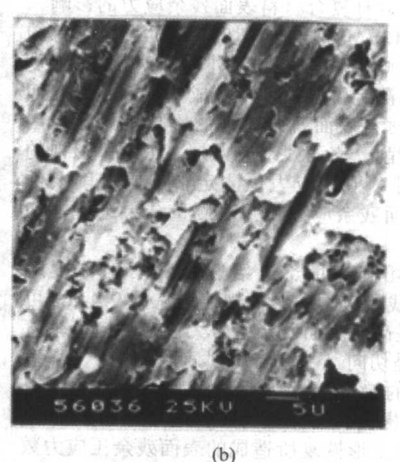
在铣削铝合金时，随铣削速度提高，铣削时产生的热量增加，粘刀现象变得严重，使铝合金铣削表面粗糙度提高。当铣削 SiCw/Al 复合材料时也有这一现象，但另一方面，随铣削速度提高，复合材料中晶须被直接剪断的可能性增大，使复合材料的表面粗糙度降低。因此，铣削速度对复合材料表面粗糙度这两方面相反的影响结果导致了如图 9.4-27 所示的 SiCw/Al 复合材料表面粗糙度与铣削速度的关系。

(2) SiCw/Al 复合材料铣削表面的电镜观察

图 9.4-28 是 SiCw/Al 复合材料铣削加工表面的扫描电镜照片。图 9.4-28a 是放大倍数较低的情况，可以看出在铣削方向上有很多互相平行的划痕，在垂直于划痕方向有类似车削复合材料鳞刺的微裂纹。图 9.4-28b 是放大倍数较大的情况，这时可以看到在复合材料铣削表面有平行于铣削方向裸露的 SiC 晶须，这一点与复合材料车削表面不同，图中晶须之所以平行于铣削方向，可能是由于铣削过程中复合材料表面塑性变形时晶须转动所致。

56035 25KV 50U

(a)



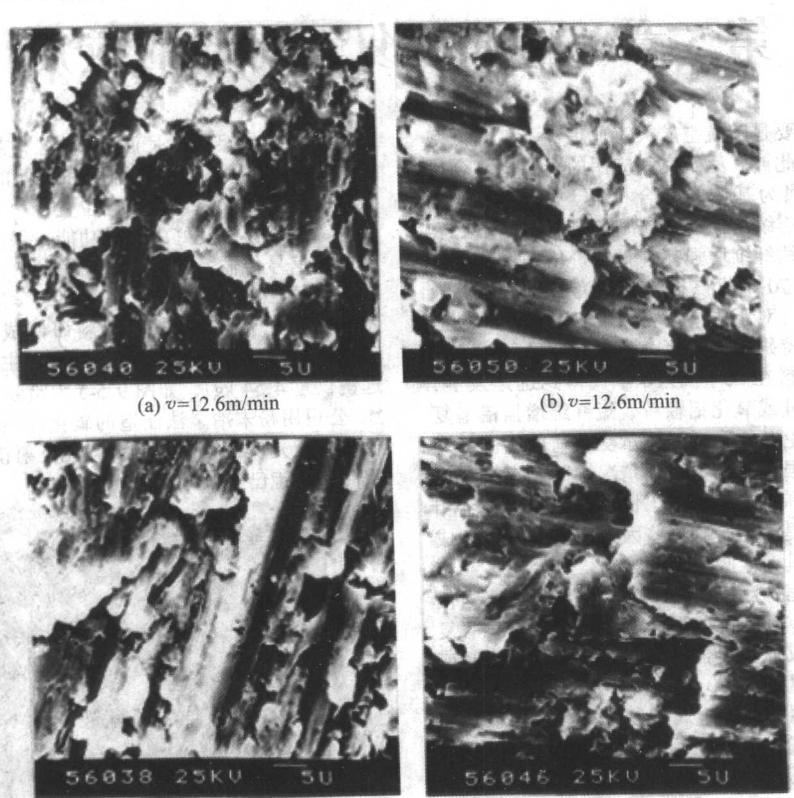
(b)

图 9.4-28 SiCw/Al 复合材料铣削表面的形貌

图 9.4-29 是在不同铣削速度下 SiCw/Al 复合材料和铝合金铣削表面的扫描电镜照片，其中，图9.4-29a 和图9.4-29c是 SiCw/Al 复合材料的铣削表面，可以看出当铣削速度较低时(图 9.4-29a)，在复合材料表面可以观察到平行于铣削方向的 SiC 晶须，说明这使复合材料铣削表面层中的晶须没有被直接剪断，而是发生了转动。转动的结果是使晶须沿铣削方向取向并裸露于铣削表面，这种现象将使复合材料表面粗糙度提高。随铣削速度提高，这种裸露的晶须减少，在复合材料铣削表面可以观察到直接被剪断的晶须端部，如图 9.4-29c 所示。图 9.4-29b 和图 9.4-29d 是铝合金的铣削表面，可以看出随铣削速度提高，加工表面的划痕、裂缝和撕裂区均增多并增大，导致复合材料表面粗糙度增大。这种现象也是

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

由于随铣削速度提高加工表面温度上升，从而使粘刀现象严重所致。



(a) v=12.6m/min　(b) v=12.6m/min

(c) v=22m/min　(d) v=22m/min

图 9.4-29　SiCw/Al 复合材料和基体铝合金扫描电镜照片

(3) SiCw/Al 复合材料铣削过程中的铣削力和刀具磨损

在铣削试验过程中，对比了 SiCw/Al 复合材料和基体铝合金的铣削力以及在不同铣削速度下 SiCw/Al 复合材料的铣削力大小。结果表明，在相同的铣削条件下，复合材料的铣削力是铝合金的 5 倍左右。随铣削速度提高，SiCw/Al 复合材料的铣削力明显降低。另外，对铣削刀具磨损情况的观察结果表明，与铣削铝合金相比，铣削 SiCw/Al 复合材料时铣削刀具磨损十分严重。

编写：耿　林（哈尔滨工业大学）
吴　昆（哈尔滨工业大学）

第 5 章　金属基复合材料的应用

金属基复合材料主要是随航空航天工业上高强度和低密度的要求而出现的，因此被广泛研究和应用的金属基复合材料是以 Al、Mg 等轻金属为基体的复合材料。20 世纪 60 年代，以碳纤维和硼纤维连续增强的金属基复合材料如雨后春笋般发展起来。由于连续纤维增强复合材料价格昂贵和生产制造工艺复杂，20 世纪 70 年代该材料的研究有所滑坡。随着涡轮发动机中高温部件对于耐高温材料的不断需求，又触发了对金属基复合材料特别是钛基复合材料研究的复苏。

非连续增强复合材料在 20 世纪 80 年代得到迅速发展，研究重点集中在以碳化硅或氧化铝颗粒、短纤维增强铝基复合材料上。这类材料无论基体和增强体承受载荷的比例都介于弥散强化和连续纤维强化这两种极端情况之间，它具有优良的横向性能、低消耗和优良的可加工性，与未强化合金相比，性能也有大幅度的提高。所有这些因素使这类材料已成为在许多应用领域里最具商业吸引力的材料。

金属基复合材料在国外已经实现了商品化，而在我国仅有小批量生产，以汽车零件、机械零件为主，主要是耐磨复合材料如颗粒增强铝基或锌基复合材料、短纤维增强铝基或锌镁复合材料等，年产量仅 5 000 t 左右，与国外差距较大。

同其他先进复合材料相似，金属基复合材料最初也是起源于航天及空间技术领域。但经过近 40 年的发展已被证实，它不仅可用于航空航天及军事领域，也可用于交通运输工具、电子元器件等商用背景。下面将对金属基复合材料的典型工程应用实例作以下概括性介绍。

1　金属基复合材料在航天领域的应用

1.1　高性能连续纤维增强金属基复合材料在航天器上的应用

金属基复合材料在航天器上首次也是最著名的成功应用是，美国 NASA 采用硼纤维增强铝基（50% B_f/6061Al）复合材料作为航天飞机轨道器中段（货舱段）机身构架的加强桁架的管形支柱（见图 9.5-1），整个机身构架共有 300 件带钛套环和端接头的 B/Al 复合材料管形支撑件。与原设计方案（拟采用铝合金）相比，减重多达 145 kg，减重效率为 44%。

另一个著名的工程应用实例是，60% 石墨（Gr）纤维（P100）/6061 铝基复合材料被成功地用于哈勃太空望远镜的高增益天线悬架（也是波导），这种悬架长达 3.6 m（见图 9.5-2），具有足够的轴向刚度和超低的轴向线胀系数，能在太空运行中使天线保持正确位置，由于这种复合材料的导电性好，所以具有良好的波导功能，保持飞行器和控制系统之间进行信号传输，并抗弯曲和振动。

美国 ACMC 公司与亚利桑那大学光学研究中心合作，采用 SiC 颗粒增强铝基复合材料研制成超轻量化空间望远镜（包括结构件与反射镜，该望远镜的主镜直径 0.3 m，整个望远镜仅重 4.54 kg），如图 9.5-3 为哈勃望远镜整体结构。ACMC 公司用粉末冶金法制造的碳化硅颗粒增强铝基复合材料，还作为激光反射镜、卫星太阳能反射镜、空间遥感器中扫描用高速摆镜已经部分投入使用。

图 9.5-1　航天飞机轨道器中机身 B/Al 复合材料构架

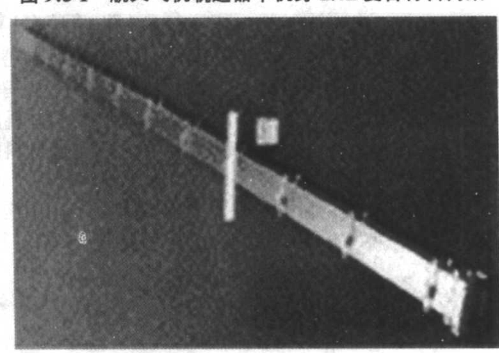


图 9.5-2　哈勃望远镜 Gr 纤维/铝基复合材料悬架

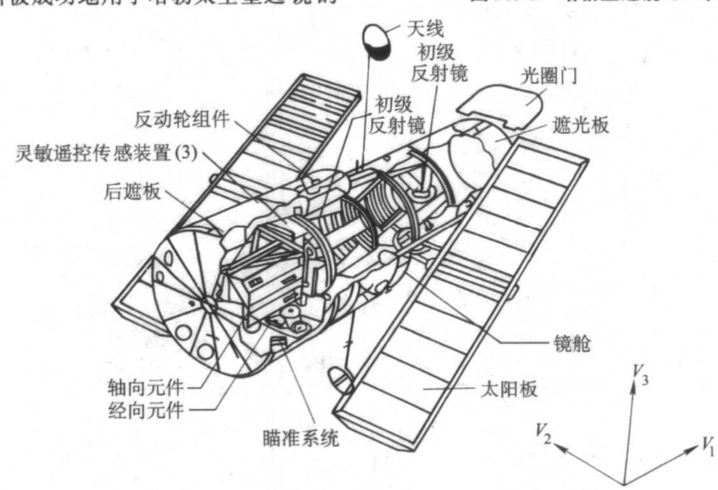


图 9.5-3　空间望远镜

1.2　铝基复合材料在导弹中的应用

作为第三代航空航天惯性器件材料，仪表级高体分 SiC 颗粒/铝基新型复合材料，替代铍材，已在美国用于某型号惯性环形激光陀螺制导系统，并已形成美国的国家军用标准（MIL－M－46196）。该材料还成功地用于三叉戟导弹的惯性导向球及其惯性测量单元（IMU）的检查口盖，并取得比铍材的成本低三分之二的效果。

目前，导弹制造公司在国际市场上竞争激烈。它们想要赢得市场，就必须满足用户现在和未来的要求，改进导弹的性能，降低其初始寿命和全寿命周期费用。材料技术对导弹的改进与发展起关键性作用。例如，提高材料的强度与刚性，可使导弹采用壁厚较薄的弹体而减轻重量，减重的导弹有利于提高速度。材料使尾翼和弹翼刚性增强，可减少颤动与弹头偏转，从而改善导弹的制导与精度。因此，为了适应导弹速度、制导和精度等性能的改进，需开发和应用新材料。

多年来，英国国防部投资，英国国防评估研究局与马特拉 BAE 动力公司研究了铝基复合材料在导弹零部件中的应用，取得了一些成效。铝基复合材料适宜制造弹体、尾翼、弹翼、导引头组件、光学组件、推进器组件、制动器组件、发射管、三角架和排气管等导弹零部件。目前，他们已完成第一、第二阶段计划，正在实施近期研究计划，并制定了未来的研究计划。

(1) 第一阶段研究计划

20 世纪 90 年代初，英国确定了第一阶段铝基复合材料研究计划。按照这个计划，英国对五个铝基复合材料导弹零部件进行了设计研究。它们是前弹体、弹翼、尾部套筒、控制尾翼与轴以及控制圆筒。设计研究内容包括每种零部件所用的材料类型、制造方法以及与传统材料相比较的制造成本（传统制造成本为 100%）与减重程度。研究结果见表9.5-1。

按照该研究计划，英国还选用从一些公司获得的不同种类金属基复合材料，尝试了利用多种工艺方法制造多种导弹尾翼。其目的是证明金属基复合材料的优点，确定用该材料生产真实尾翼时可能遇到的困难。制造研究表明，用粉末冶金方法制造颗粒增强铝基复合材料尾翼进展非常顺利。该尾翼增加了刚性，预计可减少重量与惯量 15%。

英国还尝试了用纤维增强金属基复合材料制造导弹尾翼，但是由于当时采用的制造技术不成熟而失败。现在，纤维增强金属基复合材料及其制造技术已有许多改进，但其价格仍然较高。

表 9.5-1　导弹零部件的设计研究结果

导弹零部件	材　料			新材料	
	传统材料	新材料		减重 /%	减重 /%
		名称	制备方法		
前弹体	钢	20%SiCp /Al－Si－Mg	粉末冶金	49	94
弹翼	铝	20%SiCp /Al－Cu－Mg	粉末冶金	15	—
尾部套管	铝	20%SiCp/Al－Si	铸造	34	112
组合尾翼与轴	铝/钢	SiC_f/Al	—	40～60	93
控制圆筒	铝	C_f/Al	—	—	167

(2) 第二阶段研究计划

1994 年，英国确定了第二阶段铝基复合材料研究计划。该计划的目标是探讨用铝基复合材料制造未来近程和中程空对空高速导弹前弹体的可行性。研究的主要内容是颗粒增强铝基复合材料的抗瞬时高温性能。希望该材料在 350～400℃ 温度时具有瞬时强度。研究的材料包括用不同质量分数碳化硅颗粒增强的 2124、2618 及 Al－Fe－V－Si 多种铝基复合材料。研究的结论是：碳化硅颗粒增强 2000 系列铝合金的强度在 200℃以下受基体材料支配，具有较高值；该材料的强度在 200℃ 以上迅速降低，主要原因是碳化硅颗粒产生沉淀；该材料不适宜制造导弹前弹体，但适宜制造其他导弹零部件；Al－Fe－V－Si 是专为高温用途研制的铝合金，碳化硅增强的该合金显示出良好的应用前景。在模拟近程和中程导弹自由飞行的条件下鉴定了研究的所有材料，在 350℃时的鉴定结果表明：所有碳化硅颗粒增强的 2124 与 2618 铝合金的极限拉伸强度与屈服强度都比经过 T6 处理 2618 的熔炼铸造参考铝合金的相应值低；经过 T6 处理的 2618 参考铝合金的极限拉伸强度大约为 180 MPa，屈服强度大约为 160 MPa；17%碳化硅增强的 Al－Fe－V－Si 获得最高性能值，其极限拉伸强度大约为 250 MPa，屈服强度大约为 210 MPa。

(3) 近期和未来的研究计划

在近期的研究计划中，重点研究了经过 T1 热处理后的 SiCp/Al－Fe－V－Si 复合材料，并与经过 T1 热处理后 2618 铝合金以及碳化硅颗粒增强 2000 系列铝合金进行了对比。在 20℃时，经过 T1 热处理后的 17%SiCp/Al－Fe－V－Si 复合材料的比强度低于钢和钛，但在 350℃时，该材料的比强度低于钛，接近钢的比强度。在 20℃和 350℃时，该材料的比刚度比钢和钛高得多，是研究材料中的最高值。因此，在 20℃和 350℃时研究的材料中，经过 T1 热处理后的 17% SiCp/Al－Fe－V－Si 复合材料具有最好的综合性能。

研究结论是：经过 T1 热处理后的 17%碳化硅颗粒增强 Al－Fe－V－Si 合金可用于制造比传统 Al－Cu－Mg 合金壁薄的导弹前弹体，减重 20%～35%，并有助于改善导弹的性能，例如提高速度，改进制导与精度；这种薄壁前弹体可增加导弹的有效载荷容积。

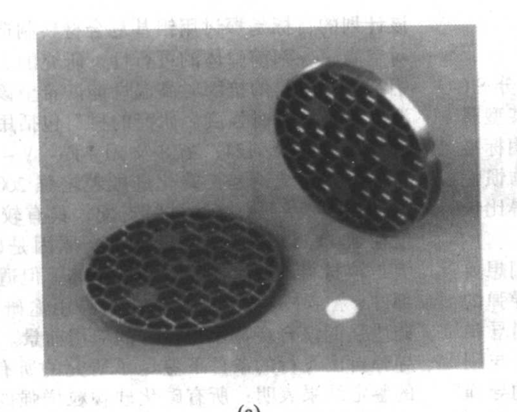
经过 T1 热处理后的 SiCp/Al－Fe－V－Si 复合材料的不足之处是：需改善其延性与韧性；因在制造温度范围内具有较高强度而使制造较困难；制造工艺范围窄。在未来的研究计划中，研究者打算用可能获得的资金，制造少量碳化硅颗粒增强 Al－Fe－V－Si 前弹体样品，以便进行机械加工试验及结构试验。

1.3　铝基复合材料在航天领域的其他应用

美国佛罗里达州的一个材料公司最近开发成功一种新型非连续增强的高强度、高耐热性铝合金复合材料，该合金基复合材料是以 Al－Mg－Sc－Gd－Zr 成分合金为基体，具有优异的常温强化和低温强化能力。该合金的强度为 630 MPa，并且具有中等的室温延展性（7%），高温强度也很好。这种不连续增强的铝合金基复合材料是用粉末冶金法制造的，所用原料铝合金粉末为 325 目（小于 45 μm）的球状粉和平均粒径为 5 μm 的碳化硅粉和碳化硼粉，这种作为增强剂用的碳化物粉末掺入量为 15%(体积分数)。所制得的复合材料强度超过 700 MPa，具有优异的刚性、比强度、抗磨性和耐热性，可用于宇航飞行器材料，也适用于火箭制造方面。

在我国，金属基复合材料也于 2000 年前后正式应用在航天器上。哈尔滨工业大学研制的 SiCw/Al 复合材料管件用于某卫星天线丝杠，北京航空材料研究院研制的三个 SiCp/Al 复合材料精铸件（镜身、镜盒和支撑轮）用于某卫星遥感器定标装置，并且成功地试制出空间光学反射镜坯缩比件（见图 9.5-4）。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET


(a)

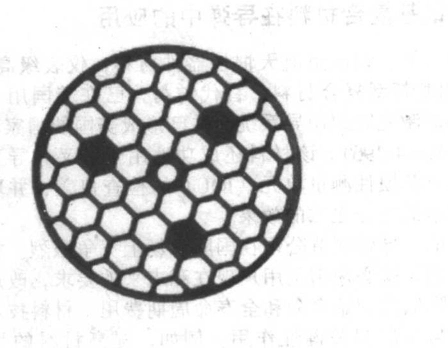

(b)

图 9.5-4 无压浸渗近净形制备的高体积分数 SiC/Al 复合材料零件（a），零件的工业 CT 图像（b）

2 金属基复合材料在航空领域的应用

对安全系数及使用寿命都要求极高的航空工业始终是金属基复合材料最具挑战性的应用领域，特别是在商用飞机上应用更是如此。因此，金属基复合材料的航空应用进程大大滞后于航天应用。最早的航空应用实例是，早在 20 世纪 80 年代，洛克希德·马丁公司将 DWA 复合材料公司生产的 25% SiCp/6061Al 复合材料用作飞机上承放电子设备的支架。该设备架尺寸非常大，长约 2 m（见图 9.5-5），其比刚度比替代的 7075 铝合金约高 65%。在飞机扭转和旋转引起的力载荷作用下，7075 铝合金会变形太多。

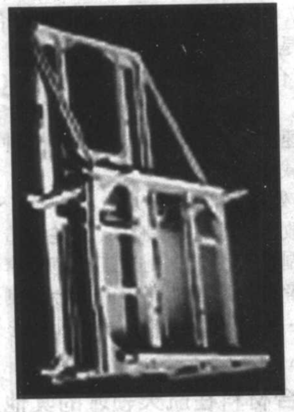


图 9.5-5 飞机上承放电子设备的铝基复合材料支架

然而，直到最近几年，以颗粒增强铝为代表的金属基复合材料才作为主承载结构件在先进飞机上获得正式应用。下面将对几个最有代表性的、甚至可以说是标志性的工程应用及其所产生的效果加以具体介绍。

在美国国防部"Title Ⅲ"项目支持下，DWA 复合材料公司与洛克希德·马丁公司及空军合作，将粉末冶金法制备的碳化硅颗粒增强铝基（6092Al）复合材料用于 F-16 战斗机的腹鳍（见图 9.5-6），代替了原有的 2214 铝合金蒙皮，刚度提高 50%，使寿命由原来的数百小时提高到设计的全寿命 8 000 h，寿命提高幅度达 17 倍。目前美国空军已将这种铝基复合材料腹鳍作为现役 F-16 战斗机的备用件，正在逐步地更换。Ogden 空军后勤中心评估结果表明：这种铝基复合材料腹鳍的采用，可以大幅度减少检修次数，全寿命节约检修费用达 2 600 万美元，并使飞机的机动性得到提高。此外，F-16 上部机身有 26 个可活动的燃油检查口盖（见图 9.5-7），其寿命只有 2 000 h，并且每年都要检查 2~3 次。采用了碳化硅颗粒增强铝基复合材料后，刚度提高 40%，承载能力提高 28%，预计平均翻修寿命可高于 8 000 h，裂纹检查期延长为 2~3 年。眼下还将有计划将颗粒增强铝基复合材料用作 F-16 的导弹发射轨道。

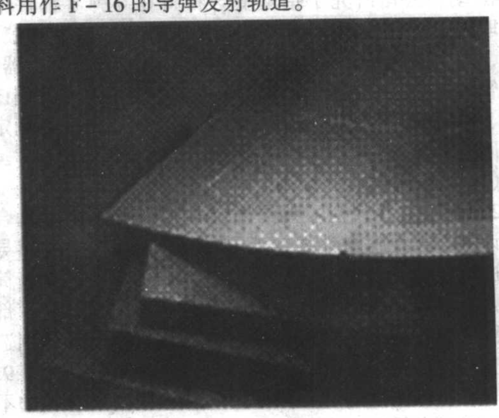


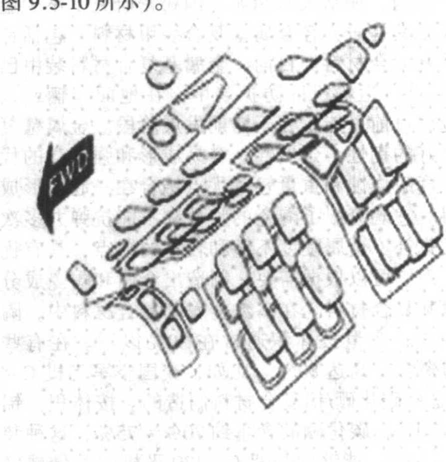
图 9.5-6 F-16 战斗机的铝基复合材料腹鳍

F-18"大黄蜂"战斗机上采用碳化硅颗粒增强铝基复合材料作为液压制动器缸体，与替代材料铝青铜相比，不仅重量减轻、线胀系数降低，而且疲劳极限还提高一倍以上。在直升机上的应用方面，欧洲率先取得突破性进展，英国航天金属基复合材料公司（AMC）采用高能球磨粉末冶金法制备出了高刚度、耐疲劳的碳化硅颗粒增强铝基（2009Al）复合材料，用该种材料制造的直升机旋翼系统连接用模锻件（浆毂夹板及袖套），已成功地用于 Eurocopter（欧直）公司生产的 N4 及 EC-120 新型直升机（见图9.5-8）。其应用效果为：与铝合金相比，构件的刚度提高约 30%，寿命提高约 5%；与钛合金相比，构件重量下降约 25%。

更为引人注目的是，在 20 世纪 90 年代末，碳化硅颗粒增强铝基复合材料在大型客机上获得正式应用。普惠公司从 PW4084 发动机开始，将以 DWA 公司生产的挤压态碳化硅颗粒增强变形铝合金基复合材料，作为风扇出口导流叶片，用于所有采用 PW4000 系发动机的波音 777 上。如图 9.5-9 为普惠公司生产的 PW4000 航空发动机及其碳化硅颗粒增强铝基复合材料风扇出口导流叶片。普惠公司的研发工作表明：作为风扇出口导流叶片或压气机静子叶片，铝基复合材料耐冲击（冰雹、鸟撞等外物打伤）能力比树脂基（石墨纤维/环氧）复合材料好，且任何损伤易于发现。此外，还具有七倍于树脂基复合材料的抗冲蚀（沙子、雨水等）能力，并使成本下降三分之一以上。普惠公司计划在 PW4000 系发动机上将碳化硅颗粒增强铝基复合材料作为标准材料用。美国正在研制颗粒增强耐热铝基复合材料，一旦开始生产，则将首先

用于一级及部分二级压气机，例如用作压气机静子叶片（如图9.5-10所示）。

(a)



(b)

图9.5-7　F-16战斗机及其燃油检查口盖

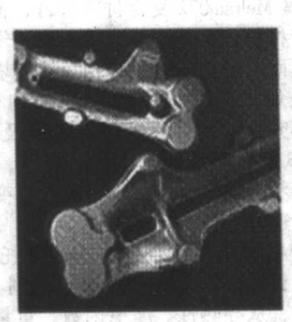
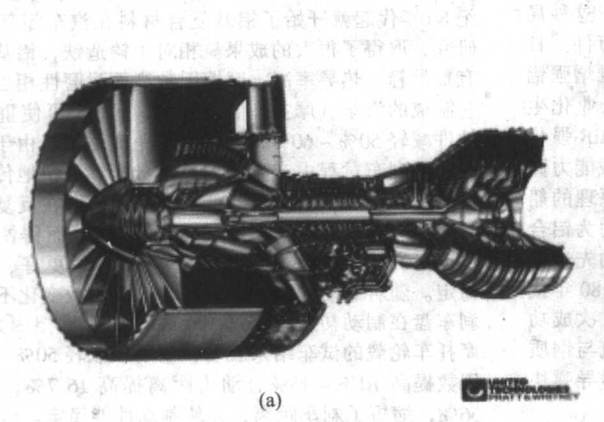
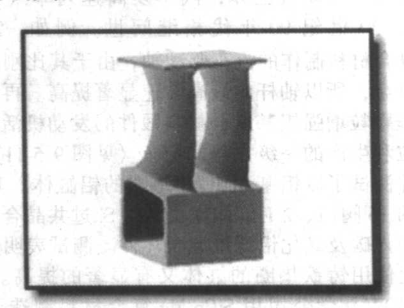


图9.5-8　直升机旋翼系统及其连接件



(a)



(b)

图9.5-9　普惠公司的PW4000航空发动机及其风扇出口导流叶片

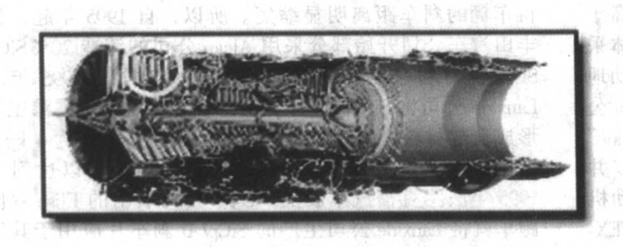


图9.5-10　航空发动机及其静子叶片

2003年，美国的特殊材料公司通过在碳纤维上化学气相沉积碳化硅制成短纤维，在利用等离子喷涂与钛结合，形成钛基复合材料，用来制造荷兰皇家空军的F16战机起落架部件。这是首次将金属基复合材料用于飞机起落架上。利用金属基复合材料替代传统高强度钢达到了减重40%的效果，且其具有比钢或铝更好的耐蚀性。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

十多年来，美国、加拿大和瑞典等国秘密研究了不少金属基复合材料，尤其是研究轻金属基复合装甲材料，包括铝基复合材料和钛基复合材料。目前，金属基复合材料装甲已用作美国空军 C-130 运输机的防护装甲，在地面车辆或人员防护方面的应用目前可能正处于初期发展阶段。金属基复合材料把金属良好的韧性、延展性、容易成形和强度高的优点与陶瓷的高硬度耐烧蚀和重量轻等优点结合在一起，形成一种崭新的材料。它既克服了陶瓷的脆性和不能抗弹丸多次打击的弱点，又弥补了金属硬度不够和较重的缺点，具有优良的抗弹能力。人们可以根据需要，制造出金属和陶瓷成分无限变化的金属基复合材料。在多数金属基复合材料中，陶瓷都是作为增强物，含量按体积通常在30%以下。在有些复合材料中，陶瓷含量高达80%。比如，美国空军飞机 C-130 的防弹装甲是用碳化硼/铝复合材料制造的。按体积，铝的含量约25%~30%，碳化硼的含量约70%~75%，这种装甲的密度仅2.6 g/cm³，能够使每架 C-130 飞机的重量减轻约1 365 kg，而且装甲的防弹性能却比迄今使用的铝-碳化硅和铝-氧化铝装甲复合材料高。

3 金属基复合材料在交通运输工具中的应用

交通运输工具始终是金属基复合材料最重要的民用领域之一，但这一领域特别是汽车工业对价格极为敏感，因此竞争也格外激烈。所以，连续纤维增强金属基复合材料以及成本偏高的非连续（如晶须）增强金属基复合材料就被排除在这一应用领域之外。因此也就剩下了廉价的颗粒及短纤维增强铝基、镁基复合材料，尚有大规模应用的可能。

在交通运输工具上应用的最早期成功实例是，1983年起日本丰田汽车公司将柴油机活塞镍铸铁内衬套换成了5%氧化铝短纤维增强铝基复合材料，取得了减重近10%、热导率提高三倍、热疲劳寿命也明显延长的显著效果。这种局部采用了铝基复合材料的活塞，其年产量已超过百万件。日本铃木公司在船用内燃机的整个活塞顶部采用了纤维增强铝基合金（20% SiCw/A390），自1990年以来一直在工业化生产。俄罗斯结构材料中心研究院1999年提出采用 AlB 强化的铝合金板结构，与铝合金标准间隔比较，压缩承载能力高2倍，结构疲劳极限高2~11倍，在具有动态维护原理的船舶全尺寸间隔原型力矩下，静态悬臂弯曲的承载能力为铝合金标准间隔的1.2倍，它是解决具有动态维护原理的先进船舶强度的关键技术。洛阳船舶材料研究所自20世纪80年代中期研制成铝合金-钢爆炸复合板，并于1992年首次成功应用于琼州海峡“海鸥3号”双体客船铝质上层建筑与钢质船体甲板的过渡连接后，又相继成功应用于有关型号导弹快艇等多条军艇和民船上。

此外，碳化硅或氧化铝颗粒增强铝基复合材料的汽车驱动轴、连杆，发动机缸体，汽车及高速列车（火车）刹车盘，都在20世纪90年代相继问世。例如，20% Al_2O_3p/6061Al 复合材料制作的汽车驱动轴，由于其比刚度大大高于钢及铝合金，所以轴杆的最高转速显著提高。再如，整体采用碳化硅颗粒增强铝基复合材料锻件的发动机活塞被成功地用于法拉利生产的一级方程式赛车（见图9.5-11）。Honda 公司制造并测试了以铝基 MMC 作垫圈的铝缸体。其“prelude”发动机的16阀门、2 L缸体就是 Al-Si 过共晶合金铸造，并在其中加入碳及氧化铝纤维混合坯件。测试表明这些发动机的效能比使用铸铁垫圈的缸体又有显著的提高。美国 TEXTRON、DOW 化学公司用 SiCp/Mg 复合材料制造了内部加强的气缸。DOW 化学公司用 Al_2O_3p/Mg、SiCp/Mg 复合材料已制成皮带带轮、油泵盖等耐磨件，并制备出完全由 Al_2O_3p/Mg 复合材料构成的油泵。1992年以来英国镁电子公司已将工作重点放在被称为 Melram 的镁基复合材料上，已开发了一系列低成本、可回收、可满足不同应用要求而特殊设计的非连续增强镁基复合材料。该公司开发的 SiCp/Mg-Zn-Cu-Mn 镁合金基 Melram072 复合材料管材，据称是世界上最轻的金属基复合材料；此外，该公司正在开发此种复合材料在国防和汽车方面的应用研究。德国克劳斯塔工业大学采用 Al_2O_3p、SiCp/Mg 制成了轴承、活塞、气缸内衬等汽车零件；加拿大镁技术研究所成功开发了搅拌铸造及挤压铸造 SiCp/Mg 复合材料，试图利用其低密度、耐磨损、高比刚度等特点用于汽车的盘状叶轮、活塞环槽、齿轮、变速箱轴承、差动轴承、拨叉、连杆、摇臂等零部件。

图 9.5-11 用于一级方程式赛车的 SiCp/Al 复合材料活塞

金属基复合材料尤其适合作汽车、摩托车制动器耐磨件，如刹车盘。目前，汽车（摩托车）用刹车盘（毂），都是采用铸铁制造，从导热性、摩擦因数、重量等方面看，铸铁并不很适合于这一用途。美国、日本等发达国家从20世纪80年代起就开始了铝基复合材料在汽车零部件上的应用研究，取得了很大的成果。相对于铸造铁，铝基复合材料具有重量轻、热导率高、摩擦因数高而耐磨性相当的优点，用它制成的汽车（摩托车）刹车盘（毂），可使重量比原来铸铁件减轻50%~60%，同时刹车距离缩短，由于热导率的提高，在刹车过程中产生的大量热量能够更快地传导出去，使抗热震性提高，由此可降低制动温升，即在反复连续制动的状况下表面温度基本稳定在450℃左右，而铸铁刹车盘表面温度可高达700℃。另外，耐磨性比铸铁更好、摩擦因数更稳定。随着制动初速度的提高，摩擦因数变化不大，而铸铁刹车盘在制动初速度超过120 km/h时，摩擦因数显著下降。摩托车轮毂的试车结果表明，制动毂减轻50%~60%，摩擦因数提高10%~15%，动力距离提高16.7%，衰减率降低56%，缩短了刹车距离，并使制动性能稳定。碳化硅颗粒增强铝基复合材料特别适于制作汽车和火车盘形制动器的制动盘（即刹车盘），它不仅耐磨性好，而且与传统的铸铁刹车盘相比密度低、导热性好。大约50%~60%的减重效果，使得车辆的刹车距离明显缩短。所以，自1995年起，福特和丰田汽车公司开始部分采用 Alcan 公司的铸造 20% SiCp/Al-Si 复合材料来制作刹车盘（见图9.5-12）。1995年，美国 Lanxide 公司将 SiC 颗粒和 Al-Si 合金应用无压浸渗工艺结合形成复合材料，采用砂模铸造成型，铸造重量为4 kg，成型后机械全重仅为2.7 kg，其最高工作温度可以达到500℃。1995年法兰克福汽车展上，Lotus 公司展出的 Elise 双座运动跑车就将 Lanxide 公司生产的 SiCp/Al 刹车片应用于其四个车轮上（见图9.5-13）。由于采用了轻质的铝基复合材料，该车的空车重量仅有700 kg，使得这款108 L四缸汽车加速到100 km/h只需5.9 s。Lanxide 公司生产的这种 SiCp/Al 复合材料汽车刹车片已于1996年投入批量生产，日产量1 000片。另外，德国已将该材料制作的刹车盘成功应用于时速为160 km/h的高

速列车上，从而使悬挂系统的重量减轻50%以上。

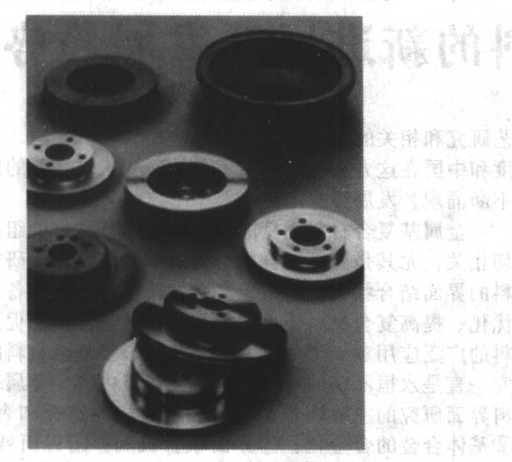


图 9.5-12　SiCp/Al 复合材料刹车盘

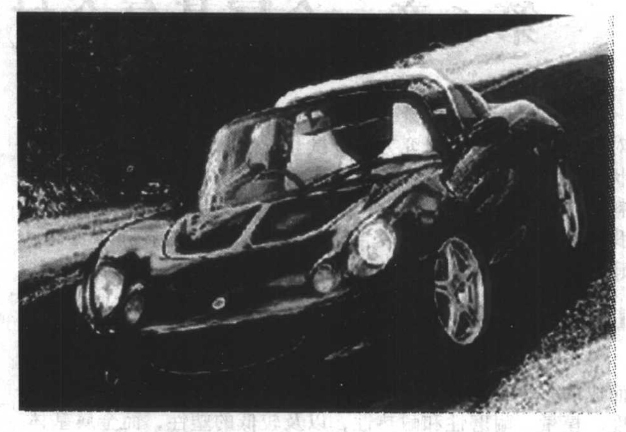


图 9.5-13　Lotus Elise 跑车

编写：耿　林（哈尔滨工业大学）
吴　昆（哈尔滨工业大学）

第 6 章　金属基复合材料的新进展及发展趋势

在广泛调研和充分查阅了大量国内外资料的基础上，针对金属基复合材料研究方向，撰写了金属基复合材料研究现状与发展方向调研报告。报告主要内容包括：金属基复合材料的国内外研究现状、我国对金属基复合材料的需求背景、我国进一步开展金属基复合材料的主要研究内容和总目标、建议采取的政策和措施。

1　金属基复合材料的国内外研究现状

金属基复合材料是由一种或几种增强相与基体金属复合而成的多相材料，其中增强相材料一般具有很高的强度、硬度、模量、耐磨性和耐热性，以及较低的塑性，而金属基体材料往往具有较好的塑性，但强度和模量等力学性能较低。金属基复合材料可以充分发挥增强相和基体金属的性能优势，表现出优异的综合性能，因此受到国内外的普遍关注。经过近 40 年的开发和研究，金属基复合材料在基础理论研究和应用研究方面均取得了长足的进展，并且越来越多地应用在航天、航空、国防、体育、汽车、医疗器械等领域。

按增强材料的种类，金属基复合材料可分为连续（长纤维）增强金属基复合材料和非连续（短纤维、晶须和颗粒）增强金属基复合材料。连续增强金属基复合材料在纤维增强方向具有优异的性能优势，但由于其原材料和复合材料制造成本高、性能各向异性和成形加工困难等原因，使连续增强金属基复合材料的开发、研究和应用都受到了很大程度的限制。因此，在近十几年中，金属基复合材料的研究重点和热点是非连续增强金属基复合材料。

非连续增强金属基复合材料的制备方法主要有粉末冶金法、挤压铸造法和搅拌铸造法。世界各国对非连续增强金属基复合材料的制备方法研究非常重视，因为复合材料性能的好坏首先取决于制备水平的高低。用粉末冶金方法制备的非连续增强金属基复合材料具有对复合材料组分设计和控制易于实现和复合材料综合性能好的优点，但同时存在原材料和复合材料制备成本偏高和需要二次塑性加工来提高复合材料致密度的缺点。目前美国和日本在用粉末冶金法制备金属基复合材料研究方面居领先地位。我国中科院金属研究所、哈尔滨工业大学和西北工业大学等单位在用粉末冶金法制备金属基复合材料研究方面也开展了不同程度的研究工作。挤压铸造法制备金属基复合材料具有复合工艺简单、复合材料性能优良和无需通过二次塑性变形来提高复合材料致密度的优点，但用挤压铸造法制备金属基复合材料对增强相材料的种类和含量有较大的限制。目前日本在挤压铸造法制备金属基复合材料研究方面居领先地位。我国哈尔滨工业大学和东南大学在这方面也进行了大量深入的研究工作。搅拌铸造法具有制备工艺简单、复合材料成本低廉和易于实现批量生产的优点，但在复合材料性能控制和对增强相材料的种类和含量选择方面有较大的限制。目前英国和加拿大在这方面的研究居世界领先地位。我国上海交通大学和航空材料研究院在用搅拌铸造法制备金属基复合材料的研究方面进行了大量工作，具备良好的工作基础。另外，用反应自生方法原位合成金属基复合材料也是目前国内外的研究热点之一。在用粉末冶金法或铸造法制备金属基复合材料过程中，通过原始组元之间的化学反应，原位生成增强相，所得到的复合材料界面结合状态好，复合材料性能优异。目前，欧洲的英国、德国和法国已经建立了联合科研计划，并实施了联合科研项目，全面开展用反应自生方法原位合成金属基复合材料的制备工艺研究和相关的基础理论研究和应用研究。美国、日本、印度和中国在这方面也开展了大量的研究工作，新的研究成果不断涌现，发展势头迅猛。

金属基复合材料优良的综合性能与其良好的组织状态密切相关，尤其是界面结合状态起着重要的作用。研究复合材料的界面结合状态，对指导复合材料的设计、制备工艺参数优化、提高复合材料使用性能和成形加工性能、促进复合材料的广泛应用意义十分重大，因此金属基复合材料的界面研究一直是永恒不变的基础理论研究热点内容。金属基复合材料界面研究的主要内容包括：①增强相的选择和表面处理；②基体合金的合金化；③界面结合机制；④界面残余应力；⑤界面结合与复合材料性能的关系；⑥界面在复合材料塑性加工和机械加工中的行为和作用。界面研究属于基础理论研究，在国际上有关金属基复合材料研究方面的论文报道中一直占有较大的比例。美国、日本、中国和英国等国家在这方面的研究居世界领先地位。

为促进金属基复合材料的广泛应用，世界各国对金属基复合材料的应用基础理论研究都十分重视。主要研究内容包括：①金属基复合材料塑性成形技术研究；②金属基复合材料机械加工技术研究；③金属基复合材料强化热处理和尺寸稳定化处理工艺研究；④金属基复合材料表面处理技术研究；⑤金属基复合材料连接技术研究。目前，在金属基复合材料塑性成形和热处理方面研究报道较多。通过对复合材料高温挤压变形、轧制变形和等温锻造变形的研究，进一步提高复合材料复杂构件的“近终形”成形能力；而通过对复合材料时效强化处理和尺寸稳定化处理工艺的研究，可以进一步发挥复合材料的性能潜力，提高复合材料的综合性能。对复合材料进行机械加工工艺研究和表面处理及连接技术的研究是复合材料应用进程中的重要研究内容，但在这几方面的研究目前开展得还不是很多，有进一步发展的趋势。有关金属基复合材料应用基础研究上述几个方面的研究深度和广度，与基础研究方面相比还有一定差距，但从整体发展趋势和需求状况上看，金属基复合材料的应用基础研究有更大的发展潜力和前景。目前，美国、日本和中国在这方面的研究处于领先地位。

非连续增强金属基复合材料具有优良的综合性能。性能优势主要体现在：比强度和比刚度高、耐热和耐磨性好、具有较高的抗疲劳和高温蠕变性能、线胀系数小并且可以在一定范围内调整、减振性能好、抗辐照和抗衰老性能好、适合在真空和空间环境下使用、可以用常规的金属成形和加工方法进行复合材料构件的成形加工、可以实现自身及其与其他材料的连接等。性能不足方面表现在：室温塑性较低、机械加工比常规金属材料困难、材料成本较高等。非连续增强金属基复合材料的性能与材料体系的选择和复合材料制备方法有关。目前在国际上报道的几种主要的非连续增强金属基复合材料达到的性能指标列于表 9.6-1。从表 9.6-1 可以看出，各种非连续增强金属基复合材料有各自不同的性能特点，根据不同应用环境的需求，可以应用到不同的场合。

由于非连续增强金属基复合材料具有如表 9.6-1 所示的各种优良性能，因此在很多领域有着广泛的应用前景。在航空航天领域，包括航空发动机的机芯、叶片、排气喷嘴接头以及叶片盘和中空轴一体结构、航天器的制导系统构件、支撑结构和桁架结构以及接头构件。在国防军事领域，包括制导系统构件、成像系统构件、反射镜镜基、装甲履带板、飞

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

机上的电子设备支架、印刷电路板、多芯模块、导向系统外壳等。在汽车领域，包括发动机活塞、连杆、缸体及缸套、制动盘、驱动轴等。在其他行业，包括自行车框架、高速列车的刹车部件、摩托车的刹车闸等。总之，非连续增强金属基复合材料的应用领域十分广泛，主要表现在美国的航空航天领域以及日本和一些欧洲国家的汽车和交通领域。

表 9.6-1 典型非连续增强金属基复合材料的性能特点

增强相	基体合金	增强相体积分数/%	制备方法	复合材料性能指标			
				拉伸强度/MPa	弹性模量/GPa	断裂伸长率/%	线胀系数/$10^{-6}K^{-1}$
SiC 颗粒	LD2	20	粉末冶金	550	110	1.8	13.5
		20	搅拌铸造	450	110	1.5	14.1
		40	挤压铸造	500	130	1.0	12.2
SiC 晶须	LD2 铝合金	20	粉末冶金	560	120	2.0	13.0
		20	挤压铸造	580	120	3.0	13.0
SiC 晶须	AZ91 镁合金	20	挤压铸造	320	90	2.5	14.0
TiC TiB	TC4 钛合金	10	反应热压烧结	1 300	130	1.8	7.0

2 我国对金属基复合材料的需求背景

金属基复合材料在航空、航天、国防、汽车等领域有广泛的需求。从金属基复合材料已经实现的应用现状来看，我国与美国和日本有较大的差距。我国经过对金属基复合材料近30年的研究工作，在基础研究与应用基础研究方面与世界先进水平的差距逐渐缩短，某些研究内容已经达到世界先进水平，因此金属基复合材料在我国的广泛应用已经有了良好的基础和条件。因为复合材料的成本问题还没有很好地解决，目前在我国已经实现的应用仅局限在航天领域，例如：用碳化硅晶须增强铝基复合材料制备了我国某型号卫星的天线展开丝杠，并获得成功应用。目前在我国正在开发的应用研究工作包括：用非连续增强铝基复合材料制备火箭和导弹制导系统的惯导平台构件、航天推进器系统和空间站系统的桁架结构、各种管接头和连接部件、电子封装部件、汽车发动机活塞和刹车盘、自行车框架、摩托车的刹车闸等；用非连续增强钛基复合材料制备航空发动机的机芯和叶片以及排气喷嘴接头、汽车发动机排气门等；用非连续增强镁基复合材料制备航天航空用的管接头部件等。

尽管非连续增强金属基复合材料目前尚未获得大规模应用，但它具有耐温较高、抗磨性好、力学性能一般比基体金属高、线胀系数比基体金属小、热导率较高，以及所有性能均可在一定范围内加以设计等特点，所以必定存在着能充分发挥其性能优势的应用领域。

晶须增强铝基复合材料综合性能优异，且成形加工性能较好，因此在具有较高性能要求和尺寸精度要求的结构件上有应用优势，但需要进一步解决的主要问题一方面是高性能低成本晶须以及晶须增强铝基复合材料的开发和研制，另一方面是批量生产工艺方法。

颗粒增强铝基复合材料具有耐磨性好的特点，并且通过选择颗粒种类和提高颗粒含量，得到线胀系数低并且热导率较高的复合材料，因此在耐磨部件和电子封装部件上有很大的应用优势和潜力，需要解决的主要问题是复合材料制备工艺和产品质量的稳定性需进一步提高。

原位自生非连续增强钛基复合材料具有比钛合金更高的强度、模量、耐磨性和耐热性，因此可望在某些场合代替钢和铸铁，降低构件和系统重量。钛基复合材料在喷气涡轮发动机上已经实现应用，并且在新型涡轮发动机上应用越来越多的钛基复合材料构件。

非连续增强镁基复合材料密度低，并且有较好的力学性能，因此在对重量要求严格的构件和系统中有较大的应用潜力。镁是能制作成材料而密度最低的金属，过去因为镁在铸造时易燃，加工性能差，力学性能也不理想，因此一直主要作为合金来使用，并且应用量也不大。现有的研究结果表明，如果制成镁基复合材料，将明显改善其力学性能，因而就不难找到合适的应用场合。我国是镁储量大国，开发镁基复合材料有重要的实际意义。

与铝基复合材料相比，我国在钛基复合材料和镁基复合材料研究方面基础还较差，与实际应用还有较大的距离，因此在钛基复合材料和镁基复合材料的基础研究和应用基础研究方面还需进一步加强。

3 进一步开展金属基复合材料研究的主要研究内容

根据国内外金属基复合材料的研究现状和发展趋势，结合我国在金属基复合材料的研究基础以及与世界一流水平的差距以及我国对金属基复合材料的应用需求背景，建议今后在以下几方面对非连续增强金属基复合材料进行重点支持和深入研究。

3.1 完善非连续增强金属基复合材料体系

非连续增强金属基复合材料的增强相主要包括各种颗粒、晶须、短纤维和原位自生相，基体材料主要为铝合金、钛合金和镁合金。各种单一相或混杂多相增强的不同基体合金复合材料具有不同的性能特点，另外，不同增强相含量的复合材料的性能也将出现规律性变化，因此非连续增强金属基复合材料表现出很强的性能可设计性。通过完善非连续增强金属基复合材料体系，充分实现复合材料各种潜在的优异性能，自由设计复合材料各种性能指标，从而满足不同使用环境对复合材料性能的需求，是扩大非连续增强金属基复合材料在我国的应用研究进程的基础和前提，应该给予足够的重视。

3.2 重点发展高性能低成本非连续增强金属基复合材料

非连续增强金属基复合材料成本偏高，在很大程度上制约了这种高性能新材料的广泛应用，尤其是在民用领域，这个矛盾非常突出。因此重点开展高性能低成本非连续增强金属基复合材料的开发与研究工作意义重大。非连续增强金属基复合材料成本偏高的主要原因为：①原材料成本高；②制备工艺复杂，设备昂贵；③复合材料质量稳定性较低；④复合材料构件成形加工费用较高。为降低复合材料及其构件的成本，需要在以下几方面开展研究工作：①开发成本低、产量大的适合于金属基复合材料的增强相材料，包括颗粒、晶须和短纤维；②研究利用低成本增强相或多相混杂增强相制备金属基复合材料的制备方法，实现复合材料高性能低成本化；③优化复合材料制备工艺，提高复合材料性能的稳定性；④开展复合材料高温塑性变形以及高速超塑性研究，通过高温塑性成形工艺，实现复合材料复杂构件的“近终形”成形，一方面可以降低复杂复合材料构件原料使用量，另一方面可以减少复合材料构件的机械加工量；⑤进行复合材料

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

机械加工研究，开发出适合于非连续增强金属基复合材料的加工方法和加工工具。

3.3 开展非连续增强金属基复合材料制备科学基础和制备工艺方法研究

复合材料制备水平的高低直接影响到复合材料性能的好坏和复合材料成本的高低。深入开展非连续增强金属基复合材料制备科学基础研究，是优化复合材料制备工艺的基础。有关复合材料制备工艺方法的研究应该包括：①复合材料制备新方法和新工艺的开发；②复合材料制备工艺参数的优化；③复合材料制备设备的建设。

3.4 开展非连续增强金属基复合材料热处理技术的研究

非连续增强金属基复合材料的性能不但取决于增强相的种类和含量，还与基体合金的性能以及界面状态的好坏有很大关系。基体合金的性能与合金种类有关，也受合金的热处理制度影响。通过采取适合于金属基复合材料的特殊热处理制度，可以使基体合金的性能达到最佳状态，同时也可以使复合材料的界面状态得到改善，充分发挥金属基复合材料的性能潜力。因此对非连续增强金属基复合材料热处理技术进行深入研究有重要意义。

3.5 开展非连续增强金属基复合材料高温塑性变形和高速超塑性研究

开展非连续增强金属基复合材料的高温压缩变形、热挤压和热轧制变形、等温锻造变形、液－固两相区半固态成形以及高速超塑性的研究，是实现复合材料复杂构件“近终形”成形的基础，是降低复合材料构件成本的关键途径。这方面的研究应给予足够的重视。

3.6 开展非连续增强金属基复合材料的机械加工研究

对非连续增强金属基复合材料的车削、铣削、钻削、攻螺纹以及电火花等特殊加工方法进行研究，开发适合于金属基复合材料的加工工艺参数和工具材料，是实现非连续增强金属基复合材料应用的必不可少的研究内容。

3.7 开展非连续增强金属基复合材料在不同环境下的行为研究

非连续增强金属基复合材料适合于在不同环境下使用，尤其是空间环境。研究非连续增强金属基复合材料在各种环境条件下的组织与性能变化规律，对扩大其应用范围有重要意义。

3.8 开展非连续增强金属基复合材料的连接技术研究

开发适合于金属基复合材料的连接方法，优化连接工艺参数，实现复合材料自身以及复合材料与其他材料的高性能连接，满足实际应用的特殊需求。

编写：耿　林（哈尔滨工业大学）
吴　昆（哈尔滨工业大学）

参考文献

1 M. Gupta et al. Effect of particulate type on the microstructure and heat – treatment response of Al-Cu based metal – matrix composites. J. mater, proc. TEC. 1997, 65 (1 ~ 3): 245 ~ 251

2 沃丁全主编．复合材料大全．北京：化学工业出版社，2000

3 S. K. Hong et al. Age hardening behavior of A1-Cu and Al-Cu-Mg base composite reinforced with SiC whisker. J. Jan. Ins. Met. 1996, 60 (6): 569 ~ 576

4 M.Y. Zheng, K. Wu, S. Kamado, Y. Kojima. Aging behavior of squeeze cast SiCw/AZ91 magnesium matrix composite. Materials Science and Engineering, 2003, A348: 67 ~ 75

5 Mingyuan Gu, Zhengan Wu, Yanping Jin, Mustafa Koc ak. Effects of reinforcements on the aging response of a ZK60 – based hybrid composite. Materials Science and Engineering, 1999, A272: 257 ~ 263

6 吴人洁．金属基复合材料的现状与展望．金属学报，1997，33（1）：78 ~ 84

7 张国定．金属基复合材料界面问题．材料研究学报，1997，11（6）：649 ~ 657

8 董尚利，茅建富，崔约贤，杨德庄．SiCw/Al – Li – Cu – Mg – Zr 复合材料压铸工艺的研究．材料工程，1996，4：13 ~ 15

9 颜长舒，唐仁政，卢安贤，黄继武．石墨 – 铝硅复合材料的制备及性能．中南工业大学学报，1995，26：210 ~ 211

10 魏建锋．热压制备的 Al_2O_3 颗粒增强铝基复合材料的研究．有色金属，1994，46：73 ~ 76

11 Y. Sahin, M. Acllar. Production and properties of SiCp – reinforced aluminium alloy composites. Composites, 2003 , 34: 709 ~ 718

12 S. Buytoz. Yllmaz, Abrasive wear of Al_2O_3 – reinforced aluminium – based MMCs. Composites Science and Technology, 2001, 61: 2381 ~ 2392

13 H.X. Peng , Z. Fan , D.S. Mudher , J.R.G. Evans. Microstructures and mechanical properties of engineered short fiber reinforced aluminum matrix composites. Materials Science and Engineering, 2002, A335: 207 ~ 216

14 A.B. Li, L. Geng, J. Zhang, Z.Z. Zheng, C.K. Yao. The Effect of whisker misalignment on the hot compressive deformation behavior of a SiCw/6061Al composite at 500oC. Materials Chemistry and Physics, 2004, 84: 29 ~ 32

15 C. Badini, P. Fino, M. Musso, P. Dinardo. Thermal fatigue behaviour of a 2014/Al_2O_3-SiO_2 composite processed by squeeze casting. Materials Chemistry and Physics, 2000, 64: 247 ~ 255

16 Y. Sahin. Preparation and some properties of SiC particle reinforced aluminium alloy composites. Materials and Design, 2003, 24: 671 ~ 679

17 T.M. Yue, Y.X. Wu, H.C. Man. Laser surface treatment of aluminium 6013/SiCp composite for corrosion resistance enhancement. Surface and Coatings Technology, 1999, 114: 13 ~ 18

18 A.R. Kennedy, S.M. Wyatt. The effect of processing on the mechanical properties and interfacial strength of aluminium/TiC MMCs. Composites Science and Technology, 2000, 60: 307 ~ 314

19 L.M. Tham, M. Gupta, L. Cheng. Predicting the failure strains of Al/SiC composites with reacted matrix/reinforcement interfaces. Materials Science and Engineering, 2003, A354: 369 ~ 376

20 孙世清，于艳菊．形变铜基复合材料研究进展．热加工工艺，2003，(6)：129 ~ 132

21 董仕节，史耀武．铜基复合材料的研究进展．国外金属热处理，1999，(6)：9 ~ 11

22 杨国毅，黄玉东，王智慧．高性能显微复合铜合金．兵器材料科学与工程，1994，17（6）：56 ~ 61

23 邹柳娟，范志强，朱孝谦．碳纤维增强铜基（碳/铜）复合材料的研究现状与展望．材料导报，1998，12（3）：56 ~ 59

24 罗国珍．钛基复合材料的研究与发展．稀有金属材料与工程，1997，26 (2)：1 ~ 7

25 朱峰，李宝成，张杰，朱涛，朱波．Ti 的新家族 – 钛基复合材料的发展与前景．世界有色金属，2002，6：9 ~ 13

26 J. Schroder, K. U. Kainer, B. L. Mordike. Forging of Particle and Short Fibres Reinforced Magnesium Alloys. In Magnesium Alloys and Their Applications, B.L. Mordike and F. Hehmann Eds. DGM Informationsgesellschaft, Oberursel. 1993. 468 ~ 476

27 郝元恺，赵恂，杨盛良，杨广平．B_4Cp/Mg 复合材料常压浸渗研究．复合材料进展 – 第八届全国复合材料会议论文集，1994．378 ~ 382

28 Kun Wu, Mingyi Zheng, Min Zhao, Congkai Yao, Jihong Li. Interfacial Reaction in Squeeze Cast SiCw/AZ91 Magnesium Alloy Composite. Scipta Metall. Mater, 1996, 35 (4): 529 ~ 534

29 Mingyi Zheng, Kun Wu, S. Kamado, Y. Kojima. Microstructure and mechanical properties of aluminum borate whisker reinforced magnesium matrix composites. Mater. Letter, 2002, 57 (3): 558 ~ 564

30 郝元恺，姜冀湘，赵恂．碳化硼颗粒/镁合金复合材料的工艺与性能．复合材料学报，1995，12（4）：8 ~ 11

31 吴昆．SiCw/AZ91 镁基复合材料的界面结构和时效行为．哈尔滨工业大学工学博士学位论文，1995

32 B. Hallstedt, Z. K. Liu , J. Agren. Reactions in Al_2O_3-Mg metal matrix composites during prolonged heat treatment at 400, 550, and 600℃. Mater. Sci. Eng, 1993, A169: 149 ~ 157

33 郑明毅．SiCw/AZ91 镁基复合材料的界面与断裂行为．哈尔滨工业大学博士论文，1999

34 J. Schroder, K. U. Kainer. Magnesium-base hybrid composites prepared by liquid infiltration. Mater. Sci. Eng., 1991, A135: 33 ~ 36

35 K. Kim, Y. Cho, I. Choi, I. Park. fabrication processing and properties of AZ91D Mg/9（Al_2O_3）– 2（B_2O_3）metal matrix

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

composites. Proceedings of the 3rd Asian Foundry Congress, 1995, 8~10: 328~335

36 周芸，孙勇，沈容．锌基复合材料研究现状与展望．昆明理工大学学报，1997, 22 (1): 129~134

37 张静，潘复生，陈万志．铁基复合材料的现状和发展．材料导报，1995, (1): 67~71

38 吴运新，程荫芋，汪复兴，黄菊生，陈南平．金属基体及合金含量对镍基自润滑复合材料摩擦磨损性能的影响．机械工程材料，1994, 18 (4): 22~26

39 王敬生，夏耀琴．难熔金属复合材料的发展及应用．材料导报，1994, (2): 71~74

40 黄虹．铌基复合材料在航空航天推进系统中的应用．稀有金属快报，1999, (4): 12~15

41 K. S. Shin et al. High temperature properties of particle – strengthened W-Re. J. Metals, 1990, 42: 12~15

42 宋桂明，王玉金，周玉，雷廷权，孙毅．TiC 和 ZrC 颗粒增强钨基复合材料．固体火箭技术，1998, 21 (4): 54~59

第 10 篇

陶瓷（玻璃）基复合材料

主 编 张立同 黄 勇

编 写 张立同 徐永东 成来飞
黄 勇 汪长安 乔生儒

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会

陶瓷基复合材料（ceramic matrix composites，CMC）包括陶瓷基体、增强体和界面层（即纤维表面涂层）等结构单元，即在陶瓷材料（包括玻璃）基体中，引入不同形态的增强体，通过适当弱结合的界面层作用，实现增强体对陶瓷基体的增韧和补强作用。通常以颗粒为第二相材料的复合材料又称多相复合陶瓷或复相陶瓷。广义上讲陶瓷是无机非金属材料的同义词，因此陶瓷基复合材料应包含所有无机非金属材料作为基体的复合材料，如陶瓷基复合材料、玻璃基复合材料、水泥基复合材料和碳基复合材料等。本篇只涉及纤维或晶须增韧补强陶瓷（玻璃）基复合材料。

先进陶瓷材料具有耐高温、耐腐蚀、耐磨损和低密度等优异性能，在替代金属材料方面具有巨大潜力，但其本质上的脆性却极大地限制了它的实际应用。为了克服陶瓷材料的脆性和提高使用的可靠性，可以在单相陶瓷中添加一种或多种第二相材料以期改善其脆性和可靠性，从而出现了各种类型的陶瓷基复合材料。根据第二相的不同特点，可将陶瓷基复合材料分为纤维（连续纤维、短纤维、晶须）增强，颗粒（微米颗粒、片晶、纳米颗粒）弥散强化以及结构复合陶瓷基复合材料（包括梯度功能复合材料、层状陶瓷复合材料、纤维结构复合材料）等。

陶瓷基复合材料的制备工艺根据不同类型复合材料和复合方式而异。颗粒弥散强化陶瓷基复合材料与单相陶瓷材料的制备工艺基本相同。晶须补强陶瓷基复合材料通常也是借鉴单相陶瓷材料的制备工艺，但在制备过程中，晶须的分散是关键。纤维增强陶瓷基复合材料的制备工艺主要有两类，一是先将纤维进行二维或三维的编织制成一定形状的预制体，再采用化学气相渗透（CVI）或前躯体液相浸渗（PIP）或反应性熔体浸渗（RMI）等方法使陶瓷相连续填充于纤维骨架中，形成复合材料；二是将纤维浸人陶瓷料浆后进行缠绕，制成一定形状的坯体，然后热压烧结成复合材料。

20 世纪 80 年代以后各类陶瓷基复合材料得到迅速发展。其中，由于连续纤维增韧补强陶瓷基复合材料（CFCC）具有高韧性、高温强度和抗热震性和不会产生灾难性破坏等特点，是最有效的增韧补强途径。但高性能陶瓷纤维价格昂贵，制备工艺复杂，成本高。颗粒弥散强化陶瓷基复合材料的性能虽然不如 CFCC，但其工艺简单，易于制备形状复杂构件，在民用领域有广阔的应用前景。晶须增韧补强陶瓷基复合材料，因晶须尺度与陶瓷颗粒相近，可以采用粉体陶瓷工艺来制备部件，简化了工艺。这种复合材料性能虽然比不上连续纤维增强陶瓷基复合材料，但优于颗粒增强陶瓷基复合材料。但是，陶瓷晶须价格较昂贵，成本也比较高。层状复合陶瓷材料是近年来人们模拟贝壳珍珠层结构设计出来的一种新型仿生材料，其独特的结构制约了陶瓷材料的脆性，大幅度提高了材料的韧性和可靠性，在安全系数要求较高的领域具有发展潜力。

我国陶瓷基复合材料的研究与应用也取得重大进展，早在 20 世纪 80 年代初，我国独立发展的碳纤维增韧补强石英玻璃陶瓷基复合材料已经用于航天器上。近十年来，我国独立发展的连续纤维增韧碳化硅陶瓷基复合材料构件的 CVI 制备技术获得重大突破，使我国成为国际上独立掌握该制备技术的少数国家之一。在此基础上发展的 CVI-RMI 技术显著缩短了制造周期并降低了制造成本。目前已形成各类构件的研制和小批量制造能力，多种构件成功地在航空航天领域获得应用验证。此外，我国 PIP 法也得到迅速发展。

陶瓷基复合材料经过近二十年的发展，目前已步入实用阶段。在航空航天器、地面燃气轮机、轻型装甲、高速刹车、机械加工和化工等领域均有广泛应用前景。日本经济新闻早在 1989 年就指出，当代优先发展 22 个重要技术领域中包括耐热、高强、超轻复合材料。法国科学家预测，CMC 将代替高温合金占据火箭材料的主要市场。法国某制造商计划 21 世纪在幻影 2000 战斗机上全部装上陶瓷基复合材料高温热端部件。美国国防部委托国家科学研究院经过调查，2003 年发表的“面向 21 世纪国防需求的材料研究”报告中指出：“就目前各种材料的发展状况，到 2020 年，只有复合材料才有潜力获得 20%～25%的性能大提升。其中，陶瓷基和聚合物基复合材料的密度、刚度、强度、韧性和高温能力都可能有如此大的改善，而被列为最优先研究的材料”。因而，陶瓷基复合材料被美国国防部列为重点发展的二十项关键技术之首。

第 1 章　陶瓷（玻璃）基复合材料的分类

陶瓷基复合材料的分类有多种方法，通常按使用功能、基体类别或增强体形态来分类。

现代陶瓷基复合材料往往具有结构功能一体化特点，很难按功能分类。因此，本章仅按基体类别或增强体形态来分类。

按基体的不同可以分为氧化物基复合材料、非氧化物基复合材料、玻璃基复合材料等，见图 10.1-1。

- 陶瓷基复合材料
  - 氧化物基复合材料
    - 玻璃基复合材料（C/SiO_2）
    - 玻璃陶瓷基复合材料（SiC/LAS，/BAS）
    - 陶瓷基复合材料（ZrO_2/Al_2O_3）
  - 非氧化物基复合材料
    - 氮化物基复合材料（C/Si_3N_4，C/Sialon）
    - 碳化物基复合材料（C/SiC，SiC/SiC）
    - 硼化物基复合材料（ZrB_2/LaB_6）

图 10.1-1　陶瓷基复合材料按基体分类

按增强体的形态可分为零维（颗粒）、一维（纤维状）、二维（片状和平面织物）、三维（三向编织体）等复合材料。其中，颗粒弥散强化陶瓷基复合材料中包括硬质颗粒和软质或延展性颗粒；晶片补强增韧陶瓷基复合材料中包括人工晶片和天然片状增强剂材料；叠层式陶瓷基复合材料中包括层状复合材料和梯度陶瓷基复合材料。如图 10.1-2 所示：

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

- 陶瓷基复合材料
  - 颗粒增强复合材料
    - 微米颗粒增强复合材料（ZrO_2/Al_2O_3）
    - 纳米颗粒增强复合材料（SiC/Si_3N_4）
  - 晶须（晶片）、晶棒增强复合材料
    - 晶须增强复合材料（S_iC_w/Al_2O_3）
    - 晶片增强复合材料（$S_iC_{pl}/S_{i3}N_4$）
    - 晶棒增强复合材料（自增韧 Si_3N_4）
  - 纤维增强复合材料
    - 短切纤维（C_f/SiO_2）
    - 长纤维
      - 单向复合材料（C_f/SiC，C_f/SiO_2）
      - 二维复合材料（2D　C_f/SiC，2D　SiC_f/SiC）
      - 三维复合材料（3D　C_f/SiC，3D　SiC_f/SiC）
  - 叠层式陶瓷基复合材料
    - 层状复合材料
    - 梯度陶瓷基复合材料

图 10.1-2　陶瓷基复合材料按增强体形态分类

编写：张立同（西北工业大学）
　　　黄　勇（清华大学）

第 2 章　陶瓷基复合材料的强韧化机理

脆性是陶瓷材料的致命弱点，其来源于高键能引起的缺陷敏感性，陶瓷材料的强韧化从本质上讲，就是降低其对缺陷的敏感性。

缺陷敏感性存在着显著的尺寸效应，即块体材料的尺寸越大，缺陷数量越多。根据统计学原理，缺陷数量越多，缺陷的概率尺寸越大。陶瓷材料的强度和韧性具有“最弱连接”特征，即取决于缺陷的最大尺寸而不是数量。实际上，陶瓷基复合材料的强韧化就是利用了缺陷的尺寸效应。与块体材料相比，陶瓷基复合材料的增强体（如晶须、纤维）由于尺寸小，因而强度和模量高。换句话说，如果将陶瓷材料与缺陷尺寸更小的增强体复合在一起，将会降低陶瓷材料的缺陷敏感性，从而提高强度和韧性。从这个角度讲，陶瓷基复合材料要求增强体的体积分数尽可能高。

高模量是陶瓷材料的另一个显著特点，而高模量使陶瓷材料表现出较高的裂纹敏感性。因此，陶瓷材料的强韧化除了通过复合降低缺陷敏感性之外，还要降低材料的裂纹敏感性。

在理想的复合材料体系中，增强体的模量应该明显高于基体的模量，以保证复合材料具有较高的基体开裂应力。然而，陶瓷基复合材料的基体和增强体的模量一般都很高且大体相当，因而基体开裂的应力很低。由于热线失配，基体甚至在加载之前就存在微裂纹，即基体开裂应力为零。另外由于高模量，材料抵抗裂纹扩展的能力也很低，即使在很低的应力水平下，高强度的增强体也不能阻止裂纹的扩展。弱界面结合不仅可以降低裂纹尖端应力集中程度，而且可以使裂纹沿界面扩展，从而降低陶瓷基复合材料的裂纹敏感性，达到提高强度和韧性的目的。

综上所述，陶瓷基复合材料的强韧化涉及缺陷敏感性和裂纹敏感性两个方面。缺陷敏感性与增强体的尺度有关，裂纹敏感性与界面行为和增强体的长径比有关。为了实现陶瓷强韧化，对陶瓷基复合材料提出两个基本要求：一是增强体具有高体积分数，以降低复合材料的缺陷敏感性而提高强度；二是基体与增强体之间弱界面结合，以通过降低裂纹敏感性来提高韧性。

1　不同增强体的强韧化机理

按照增强体的长径比，陶瓷基复合材料的增韧方式可以分为颗粒增韧、晶须增韧和纤维增韧三种，其中颗粒增韧按照颗粒的尺度又可以分为微米颗粒增韧和纳米颗粒增韧（图10.2-1）。由于纳米颗粒增韧主要是晶界的贡献，因而又可以称为晶界增韧。晶须增强体的长径比介于颗粒和纤维增强体之间，而纤维增强体的长径比远大于临界值，可以分为短纤维和连续纤维增韧。所谓临界长径比，就是增强体能够有效承载而且不发生断裂的最小长径比，它与增强体的强度和界面结合强度有关。由于短纤维很难分散且容易损伤，因而陶瓷基复合材料一般不用短纤维增韧。

颗粒、晶须和纤维三种增强体本身的尺寸和长径比不同，与陶瓷基体复合后对界面结合强度的要求不同，降低复合材料缺陷敏感性和裂纹敏感性的程度不同，因而强韧化机制也不相同。

1.1　纳米颗粒强韧化机理

（1）强化机理

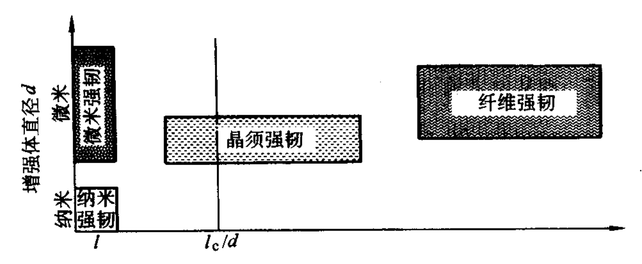


图 10.2-1　增强体形状和尺寸与强韧化方式

1）晶界钉扎作用　根据 Hallpetch 关系，即 $\sigma=\sigma_0+kd^{-1/2}$，当 d 减小时 σ 提高，即晶粒尺寸越小，材料的强度越高。弥散在基体粒子中的纳米粒子可抑制晶粒的异常长大，形成较窄的晶粒尺寸分布，提高显微结构的均匀性。晶界第二相对晶界的钉扎作用可近似地表示为：$R\propto 3r/4V_f$，即基体平均半径与第二相粒子的半径成正比，与体积分数成反比。其中 R 为基体晶粒的平均半径，r 和 V_f 分别为第二相粒子的半径和体积分数。Deock-Soo Cheong 等人的研究发现：添加 30 nm SiC 和 4 %（质量分数）Y_2O_3 的 Si_3N_4/SiC 纳米复合材料的弯曲强度最高达 1.9 GPa，平均达 1.4 GPa，在 1 400℃仍保持在 1 GPa。位于晶界的 SiC 纳米颗粒与 Si_3N_4 晶粒之间不存在玻璃相，而是直接接触。可以认为，纳米复合材料高温强度的巨大提高是纳米颗粒对晶界滑移的抑制和在近晶界处 SiC 纳米颗粒的团聚形成空位所引起的。

2）位错网强化　减小纳米复合材料基体中的裂纹尺寸是其强化机理之一。降低基体晶粒尺寸相当于降低了临界裂纹尺寸。由于纳米粒子与基体晶粒及晶界玻璃相的线胀系数不相等，在冷却过程中，内应力使基体晶粒形成位错并在较高的温度下扩展为位错网，这些位错网具有一定的畸变能，起到了强化基体的作用。

3）制备缺陷尺寸减小　对四点弯曲试样断口组织的研究发现，由于在 Al_2O_3/SiC 纳米复合材料中纳米 SiC 的团聚，使制备缺陷的尺寸和形态出现由体积较大的气孔转变为类似裂纹的变化。颗粒复合材料对集中的大尺寸气孔具有更高的缺陷敏感性，而对分散的小尺寸裂纹敏感性较低。

4）裂纹愈合　对陶瓷裂纹的愈合和内应力释放的研究发现，在 1 300℃下，Ar 气氛中对带有压痕的 Al_2O_3 陶瓷和 Al_2O_3/SiC 纳米复合材料热处理 2h 后，Al_2O_3 的裂纹长大，而 Al_2O_3/SiC 纳米复合材料则呈现裂纹愈合，导致纳米复合材料热处理后的四点弯曲强度增加。

（2）韧化机理

1）裂纹偏转机理　裂纹在扩展过程中，如果遇到硬质粒子或第二相就会发生偏转，从而吸收更多的能量，使其断裂韧性升高。裂纹与粒子的作用，取决于基体和硬质粒子两相的热弹性（热膨胀和模量）性质。两者的差别越大，其偏转的效果愈明显，材料断裂韧性的提高正是由于偏转裂纹尖端应力强度降低的结果。韧性提高值可以通过计算裂纹前缘的局部应力强度而获得，它与增韧体的形状、体积分数和有效作用空间有关。例如在 Si_3N_4/SiC 纳米复合材料中，由于晶粒的细化作用，β-Si_3N_4 棒状晶粒的拔出和桥联现象明显减少。但是由于 SiC 粒子周围的残余压应力仍能引起裂纹偏转。

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

2）“内晶型”次界面的增韧作用 一般认为，“内晶型”结构的增韧作用主要体现在：① 减弱主晶界的作用，松弛晶界应力；②诱发穿晶断裂，形成晶内微裂纹；③抑制断裂过程中的位错运动，起到裂纹钉扎作用。图 10.2-2 为“内晶型” Si_3N_4/SiC 纳米复合材料穿晶裂纹扩展及微裂纹分支的示意图。由图可以看出，晶粒内部的纳米相改变了主裂纹的扩展方向，导致了大量的微裂纹产生，从而有可能改变其断裂模式，即从原来的沿晶断裂发展成为穿晶断裂。

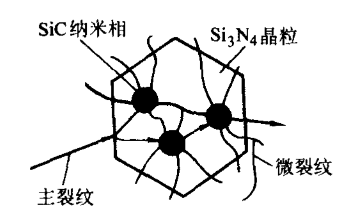


图 10.2-2 “内晶型”纳米复合材料微裂纹穿晶扩展及分支示意图

3）内应力增韧 在烧结后的冷却过程中，基体和弥散的纳米颗粒之间线胀系数的不匹配使纳米粒子产生很高的局部应力，这些应力沿着晶界的快速减弱导致在粒子附近区域产生位错，使纳米颗粒增强/增韧体系中较大尺寸的裂纹和其他缺陷难于产生。位错的进一步发展，导致大量的位错网或颗粒周围亚晶界的形成。这种微结构使主裂纹尖端附近沿亚晶界产生大量纳米微裂纹，裂纹前缘的微损伤区域面积增大，材料的断裂韧性提高。

1.2 微米颗粒强韧化机理

（1）强化机理

微米颗粒增韧是最典型的以牺牲强度为代价的增韧方式。由于其占据一定空间又不能有效承载，所以在增韧的同时强度明显下降，而且微米颗粒的体积分数越高，强度下降越显著。

（2）韧化机理

在第二相颗粒与基体之间不存在界面化学反应的前提下，第二相颗粒增韧机理在于颗粒与基体之间的线胀系数 α 和弹性模量 E 的失配。

均匀无限大基体中存在第二相颗粒时，颗粒将受到一个压力

$$p=\frac{2\Delta\alpha\Delta TE_m}{(1+\nu_m)+2\beta(1-2\nu_p)} \tag{10.2-1}$$

式中，$\Delta\alpha=\alpha_p-\alpha_m$，$\nu$、$E$ 为泊松比和弹性模量；下标 m、p 分别表示基体和颗粒；ΔT为基体的塑性变形可忽略时的温度 T_p 冷却到室温 T_R 时的温度差，$\beta=E_m/E_p$。

这一内压力在基体中距球形颗粒中心为 R 处产生径向正应力σ_r 及切向正应力 σ_t（图 10.2-3）：

$$\left.\begin{aligned}\sigma_r&=p\left(\frac{r}{R}\right)^3\\ \sigma_t&=-\frac{1}{2}p\left(\frac{r}{R}\right)^3\end{aligned}\right\} \tag{10.2-2}$$

式中，R 为距球心的距离；r 为颗粒的半径。颗粒及其周围基体中存储的弹性变形能分别为：

$$\left.\begin{aligned}U_p&=2\pi\frac{p^2(1-2\nu_p)}{E_p}r^3\\ U_m&=\pi\frac{p^2(1+\nu_m)}{E_m}r^3\end{aligned}\right\} \tag{10.2-3}$$

储存的总弹性变形能为：

$$U_{SE}=U_p+U_m=2\pi kp^2r^3 \tag{10.2-4}$$

式中，$k=(1+\nu_m)/2E_m+(1-2\nu_p)/E_p$。

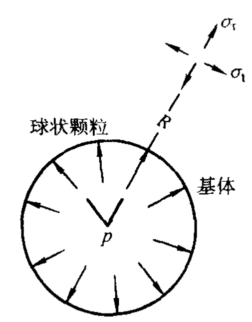


图 10.2-3 无限大基体中球形颗粒引起的残余应力场

从式（10.2-1）和式（10.2-2）可以看出，当$\Delta\alpha>0$时，$p>0$，$\sigma_r>0$，$\sigma_t<0$，即第二相颗粒处于拉应力状态，而基体径向处于拉伸状态，切向处于压缩状态，这时裂纹倾向绕过颗粒继续扩展，如图 10.2-4 所示；当$\Delta\alpha<0$时，$p<0$，$\sigma_r<0$,$\sigma_t>0$，即第二相颗粒处于压应力状态，而基体径向受压应力，切向受到拉应力，这时裂纹倾向于在颗粒处钉扎或穿过颗粒。另外还可以看出，由于$\Delta\alpha$的存在所产生的应力与第二相颗粒的粒径无关。但是当颗粒的直径大于某一临界值时，就会产生自发切向微开裂（$\Delta\alpha>0$）或自发径向微开裂（$\Delta\alpha<0$）。该临界值取决于$\Delta\alpha$与微开裂所需的断裂能，因此还需考虑颗粒及其周围基体中储存的弹性变形能，它与颗粒直径的立方成正比，当颗粒或基体的弹性变形能达到微开裂所需的断裂能时微开裂发生，径向微开裂容易导致微裂纹连通，对材料强度不利，切向微开裂使颗粒与基体脱开，相当于形成一个颗粒尺寸大小的孔洞，同样对材料强度不利，所以在采用第二相颗粒补强增韧时，一般要求颗粒的直径小于导致自发微开裂的临界颗粒直径 d_c。

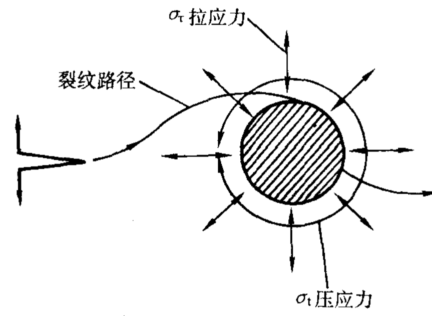


图 10.2-4 当 $\alpha_p>\alpha_m$ 时应力场引起的裂纹偏转

（3）应力诱导微开裂增韧

当$\Delta\alpha>0$，$d<d_c$时，宏观裂纹的尖端由于外加应力的作用会出现一个微开裂过程区，如图 10.2-5 所示。Evans 和 Faber 推导出产生应力诱导微开裂时第二相颗粒的最大直径 d_c 和最小直径 d_{min}，当 $d>d_c$ 时材料在从烧结温度冷却到室温 T_R 时将产生自发开裂，当 $d<d_{min}$时外加应力不能在裂纹尖端诱发微开裂，它们的表达式为

$$\left\{\begin{aligned}d_c&=40\gamma_{int}/E_m(e^T)^2\\ d_{min}&=17\gamma_{int}/E_m(e^T)^2\end{aligned}\right. \tag{10.2-5}$$

而当 $d_{min}<<d<d_c$ 时，过程区宽度为（$h<<c$，c 为裂纹长度）

$$h=\frac{8}{\pi}\left(\frac{K}{E_me^T}\right)^2\frac{1}{(d_c/d-1)^2} \tag{10.2-6}$$

式中，e^T 为热膨胀不同引起的的应变，$e^T=3\Delta\alpha\Delta T$；$K$ 为应力强度因子；γ_{int}为与微开裂相关的断裂能。从而导出对均匀第二相颗粒尺寸时的断裂能为（$\beta=1$）

$$\gamma=\frac{4f_pK^2}{\pi E_m(d_c/d-1)}+\gamma_0 \tag{10.2-7}$$

式中，γ_0 为本征断裂能；f_p 为第二相颗粒的体积含量。当

裂纹扩展使应力强度因子达到临界值 K_c 时

$$K^2 \equiv K_c^2 \equiv E\gamma \tag{10.2-8}$$

则：

$$\begin{cases} \gamma/\gamma_0 = 1/(1-\eta) \\ \eta = \dfrac{4f_p}{\pi[d_c/d-1]} \end{cases} \tag{10.2-9}$$

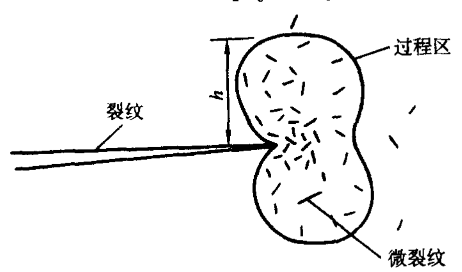


图 10.2-5 应力诱导微开裂及其过程区

导致自发微开裂的颗粒临界尺寸 d_c 也可通过下面更为直接的公式求得

$$d_c = \eta K_{IC}^2[(1+\nu_m)/2+\beta(1-2\nu_p)]/(E_m\Delta\alpha\Delta T)^2 \tag{10.2-10}$$

式中，K_{IC}为微开裂区的断裂韧性；η 为 2～8 范围内的常数，实际中多取为 2。

一般第二相颗粒的实际粒径均小于 d_c，但难以避免颗粒团聚，使得团聚体的尺寸超过 d_c，导致冷却过程中的自发开裂，对复相陶瓷的强度造成危害。Faber 等证实了应力诱导微开裂增韧机理的存在。增加第二相颗粒的体积含量和直径可以提高应力诱导微开裂的增韧效果，但过分增加容易导致微裂纹的连通，对材料的强度也不利。

(4) 残余应力而增韧

当第二相颗粒的直径小于 d_{min}时，在裂纹尖端不能诱发微开裂，但裂纹尖端将与颗粒周围应力场相互作用，其裂纹扩展的微观过程应是如图 10.2-6 所示的裂纹偏转，这种由于裂纹与颗粒周围应力场相互作用所导致的微裂纹偏转与裂纹直接和颗粒相互作用（不考虑颗粒周围的应力场）所导致的裂纹偏转不同。Virkar 等在解释 ZrO_2－Zr，WC－Co 复相材料的增韧效果时采用了残余应力场机理，Taya 等用此模型解释了 $SiC/TiB_{2(P)}$ 颗粒复合材料的增韧机理。由于颗粒复合材料中周期性残余应力场的存在，复合材料的临界应力强度因子 K_{IC}值为

$$K_{IC} = K_{I0} + 2q\sqrt{\frac{2D}{\pi}} \tag{10.2-11}$$

式中，K_{I0}为基体的临界应力强度因子；q 为局部残余压应力；D 为压应力区的长度。对均一直径的第二相颗粒均匀分布在基体中，若第二相颗粒间中心距为 λ，则 $D=\lambda-d$，故：

$$\Delta K_{IC} = 2q\sqrt{\frac{2(\lambda-d)}{\pi}} \tag{10.2-12}$$

其中 $\lambda = 1.085d/\sqrt{f_p}$，因此

$$\Delta K_{IC} = 2q\left[\frac{2d(1.850-f_p^{0.5})}{f_p^{0.5}}\right]^{0.5} \tag{10.2-13}$$

式中，$q = <\sigma_m> = \dfrac{2E_m f_p \beta\alpha_1^*}{A}$；$<\sigma_m>$为基体内平均应力场；$\alpha_1^*$ 为由于线胀系数差在颗粒内引起的应变

$$\alpha_1^* = \int_{T_p}^{T_R}(\alpha_p\alpha_m)\,dT \tag{10.2-14}$$

式中，T_R 为室温；T_p 为基体停止塑性变形的温度。另外，

$$\left.\begin{aligned} A &= (1-f_p)(\beta+2)(1+\nu_m)+3\beta f_p(1-\nu_m) \\ \beta &= \left(\frac{1+\nu_m}{1-2\nu_p}\right)\left(\frac{E_p}{E_m}\right) \end{aligned}\right\} \tag{10.2-15}$$

从式（10.2-13）可以看出，当 f_p 一定时，增韧值ΔK_{IC}与第二相颗粒的直径 d 的平方根成正比，即对于残余应力场增韧，第二相颗粒越粗越有利（当然在 $d<d_{min}$时）。

根据上面的分析，同样可用残余应力场增韧机理解释 Buljan 和 Lange 等对 SiC/Si_3N_4 复合材料的研究结果。由于 $d<d_{min}$，$\Delta\alpha>0$，根据式（10.2-13），SiC 颗粒越粗增韧效果越好，对某些较小粒度时 K_{IC}下降，是由于直径小时减小了裂纹偏转和钉扎对增韧的贡献所致，同时由于 Si_3N_4 基体具有较大的断裂能，SiC 颗粒的存在减小了基体对断裂能的贡献。

图 10.2-6 裂纹偏转机理

(5) 裂纹偏转和裂纹桥联增韧

裂纹偏转是一种裂纹尖端效应，是指裂纹在扩展过程中在裂纹前端遇上坚硬的颗粒、晶须或纤维时发生的倾斜和扭转，如图 10.2-6 所示；而裂纹桥联（crack bridging）是一种裂纹尖端尾迹（crack wake）效应，当裂纹没有穿过而是围绕增强体时，裂纹尖端后方的颗粒、晶须或纤维（也称桥联体）对联接裂纹的两个表面提供了一个使两个裂纹面相互靠近的应力 $T(u)$，既闭合应力，这样导致应力强度因子 K 随裂纹扩展而增加，如图 10.2-7 所示。当裂纹扩展遇上颗粒时，颗粒可能被穿透，如图 10.2-7 中第一个颗粒；也有可能出现互锁现象（interlocking），即裂纹绕过颗粒沿界面发展（裂纹偏转）并形成摩擦性裂纹桥联，如图 10.2-7 中第二个颗粒，而在第三、四颗粒形成弹性裂纹桥联。由此可以看出裂纹偏转与裂纹桥联之间的关系。

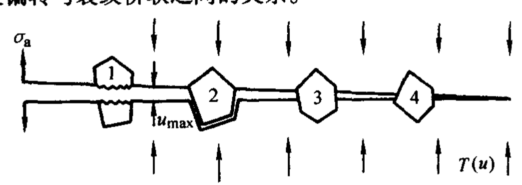


图 10.2-7 裂纹桥联机理

因应力强度因子具有可叠加性，外加应力强度因子 K_A 与裂纹长度决定的断裂韧性 $K_R^c(c)$ 相平衡：

$$K_A = K_R^c(c) = K_0^c + K^{cb}(c) = [E_c(J_0^c + \Delta J^{cb})]^{1/2} \tag{10.2-16}$$

式中，K_0^c 为裂纹尖端断裂韧性（受裂纹偏转影响）；$K^{cb}(c)$ 为由于裂纹尾部桥联产生的平均闭合应力 $T(u)$ 导致的增韧值；E_c 为复合材料的弹性模量；J_0^c 为复合材料裂纹尖端能量耗散率；ΔJ^{cb}为由于裂纹桥联导致的附加能量耗散率：

$$\Delta J^{cb} = 2f_p\int_0^{u_{max}} T(u)\,du \tag{10.2-17}$$

式中，u_{max}为桥联区裂纹最大张开距离（在最后一个桥联体处），对沿界面断裂方式，假设桥联颗粒的一半被拔出时失去桥联作用

$$u_{max} = d/2 \tag{10.2-18}$$

则

$$\Delta J^{cb} = A^{cb}\tau^{cb}d/2 \tag{10.2-19}$$

式中，A^{cb}为桥联颗粒分散度；τ^{cb}为每个桥联颗粒拔出时所需的摩擦剪应力。将式（10.2-19）代入式（10.2-16）可知，

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

裂纹桥联增韧值与桥联体直径的平方根成正比。

(6) 韧性颗粒增韧

在脆性陶瓷基体中加入第二相韧性颗粒能明显提高材料的断裂韧性，其增韧机理包括由于塑性变形区导致的裂纹尖端屏蔽，主裂纹周围微开裂以及韧性裂纹桥。图 10.2-8 所示为韧性颗粒裂纹桥联模型，复合材料的 K_{IC}值为：

$$K_{IC} = K_{cm} + \left(\frac{\pi D}{2}\right)^{1/2} \frac{\sigma_y \varphi}{\left[1+\frac{2}{3}\left(\frac{1}{f_p}-1\right)\right]^2} \tag{10.2-20}$$

式中，K_{cm}为基体的临界应力强度因子；D 为裂纹桥联长度；σ_y 为韧性颗粒的屈服强度；φ 为一实验常数。Krstic 等认为当基体与韧性颗粒的 α、E 相等时，利用韧性裂纹桥可以达到最佳的增韧效果。而当 α、E 相差足够大时，裂纹将绕过韧性颗粒发展，这样就难以发挥韧性颗粒的韧性性能，增韧效果较差。

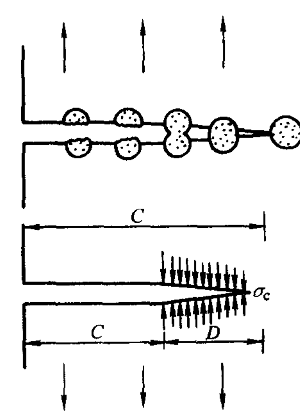


图 10.2-8 韧性颗粒裂纹桥联模型

Marshall 等考虑到裂纹尖端形成的塑性变形过程区，认为该过程区的存在对增韧也有贡献，复合材料的 K_{IC}值进一步表现为

$$K_{IC} = K_{cm} + K_b + K_e \tag{10.2-21}$$

$$K_e = 0.31 E_p e^T \sqrt{W}\,(1-1.2\nu_p)\,/\,(1-\nu_p^2) \tag{10.2-22}$$

式中，K_b 为韧性桥联增韧值；K_e 为过程区增韧值；W 为过程区宽度。

(7) 相变增韧

相变增韧的典型例子是氧化锆颗粒加入其他陶瓷基体中，由于氧化锆的相变使陶瓷的韧性增加。氧化锆有多种晶型，在其接近熔点时为立方结构（c），低于约2 300℃时为四方结构（t），在1 100～1 200℃之间转变为对称结构（m），即：

单斜相 ZrO_2→四方相 ZrO_2→立方相 ZrO_2

（m－ZrO_2）　（t－ZrO_2）　（c－ZrO_2）

其中 ZrO_2 由四方相转变为单斜相，称为 t-m 转变，具有马氏体相变的特征，伴随有3%～5%的体积膨胀。这一相变温度正处于烧结温度和室温之间，因此对复合材料的韧性和强度有很大的影响。氧化锆增韧陶瓷有三种类型，即部分稳定氧化锆陶瓷（PSZ）；四方氧化锆多晶体陶瓷（TZP）和氧化锆增韧陶瓷（ZTC）。

如果在氧化锆增韧氧化铝（ZTA）中加入某些稳定氧化物（如 Y_2O_3，MgO，CaO、CeO_2 等），则会抑制 ZrO_2 的 t-m 转变。比如加入3%（摩尔分数）Y_2O_3，由于基体间相互抑制，当从制造温度冷却下来时，通过控制晶粒尺寸，可以制备出全部为四方 ZrO_2 组成的氧化锆多晶陶瓷（Y-TZP）。由于此时的四方 ZrO_2 处于亚稳态，当材料受到外力作用时，在应力的诱导下，t-ZrO_2 会转变为 m-ZrO_2，相变吸收能量而阻碍了裂纹的继续扩展，因此不但提高了材料的强度而且还提高了材料的韧性。

1.3 晶须强韧化机理

(1) 补强机制

1) 载荷转移　晶须与基体之间弹性模量的失配导致载荷转移效应。只有当 $E_w > E_m$（E_w、E_m 分别为晶须和基体的弹性模量）时，才能实现载荷从基体转移到晶须上，使施加到复合材料上的载荷大部分由晶须来分担。为了有效地实现这种载荷转移，最好是 $E_w/E_m > 2$，并且还必须满足：①晶须均匀地分散于基体中；②晶须与基体的界面结合力应足够大，以保证能实现载荷转移效应；③基体断裂伸长率大于晶须断裂伸长率。

2) 基体预应力　晶须与基体之间线胀系数的失配在基体中可以产生压应力或拉应力。如果 $\alpha_w > \alpha_m$（α_w、α_m 分别为晶须和基体的线胀系数），则产生压应力，基体内的预压应力起到阻止裂纹扩展的作用，提高了复合材料的强度。但是，如果线胀系数差别太大，则会造成过大应力以致产生界面分离和微裂纹，反而使复合材料的强度降低。

(2) 增韧机制

除了具有晶粒的微裂纹增韧、钉扎作用等强韧化作用外，晶须主要有裂纹桥联、裂纹偏转、晶须拔出三种强韧化机理（图 10.2-9）。

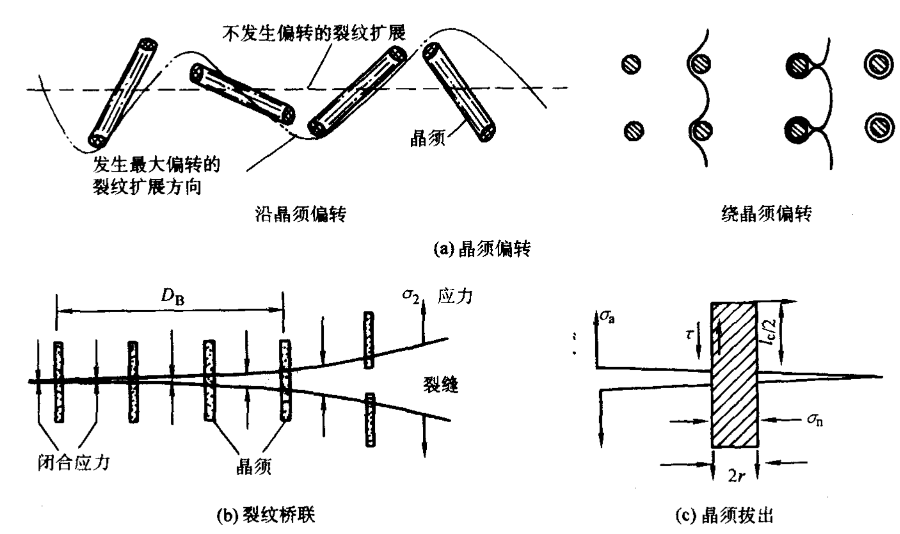


图 10.2-9 晶须的三种主要增韧机制

1）裂纹偏转　在基体中扩展的裂纹遇到晶须时发生偏转的原因，是在晶须周围沿晶须/基体界面存在着由于弹性模量或线胀系数不匹配而引起的应力场。裂纹与显微组织的相互作用形式决定于这种应力场的性质。如果 $\alpha_w > \alpha_m$，或 $E_w > E_m$，则裂纹在晶须周围发生偏转，绕过晶须扩展；如果 $\alpha_w < \alpha_m$，或 $E_w < E_m$，则裂纹可能被吸向晶须。由于裂纹发生偏转，使裂纹面不再垂直于外加应力，只有增加外加应力，提高裂纹尖端应力强度才能使裂纹进一步扩展。因此，裂纹的偏转可以导致明显的增韧。

图 10.2-9a 表示裂纹沿晶须轴向和径向的扩展。裂纹的偏转过程为：①裂纹和晶须相遇；②裂纹弯曲向前；③在晶须前面相接；④形成新的裂纹前沿并留下裂纹环。裂纹偏转改变了裂纹扩展的路径，从而吸收断裂能量，因为这时裂纹平面不再垂直于所受应力的轴线方向，必须进一步增大应力才能使裂纹继续扩展。研究表明，当晶须长径比恒定时，增韧效果随晶须所占的体积分数 V_w 增大而增加，直至 V_w 等于0.3；在 V_w 是常数的情况下，增韧效果则随晶须长径比增大而增加。

Faber 和 Evans 在假定基体相和增韧相界面为物理结合的前提下，提出了裂纹偏转机制的增韧模型图 10.2-9，并在理论上预测了裂纹偏转增韧效果。结果表明，增韧效果主要决定于第二相的形状，且以针状、棒状最好，球状最差。第二相体积分数达到 0.2 时，再增加含量，韧性增加不明显。第二相长径比越大，裂纹偏转对韧性贡献越大，但长径比的影响存在一个渐近极限值，即进一步增加第二相长径比，韧性增量反而减小。晶须是长径比极大的短细纤维，对实现这种机制十分有利。当晶须长径比为 12 时，最大韧化效果可使基体材料的断裂韧性提高约 4 倍。

2）裂纹桥联　晶须/基体界面的解离使裂纹扩展通过基体而且在裂纹尖端后面存在一个晶须仍然保持完整无损的区域成为可能。Evans 等的研究结果表明；当界面断裂能 γ_i 与晶须断裂能 γ_w 之比 $\gamma_i/\gamma_w < 1/4$ 时，界面解离总是可以发生的。晶须与基体弹性模量差别越大，晶须与裂纹面夹角越小，界面解离越容易发生。

对 ZrO_2+SiC_w 和 $Al_2O_3+SiC_w$ 材料断裂行为的研究证实了晶须桥联区的存在。由于晶须的存在，紧靠裂纹尖端处存在晶须与基体界面开裂区域，如图 10.2-9b 所示，在此区域内，晶须把裂纹桥联起来，并在裂纹的表面加上闭合应力，阻止裂纹扩展，起到增韧作用。在金属基体中裂纹桥联是由于塑性变形和变形带的形成引起的，在陶瓷基体中裂纹桥联是由于桥联粒子引起的。Becher 等从断裂力学出发，推导出裂纹尖端尾迹区内形成晶须桥联区时对断裂韧性的贡献（假定晶须定向垂直于裂纹面排列）为：

$$\Delta K^{wr} = \sigma_f^w \left[\frac{rV_w}{6(1-\nu)^2} \frac{E_c}{E_w} \frac{\gamma_w}{\gamma_i} \right]^{1/2} \qquad (10.2\text{-}23)$$

式中，σ_f^w、E_w、V_w、r 分别为晶须的断裂强度、弹性模量、体积分数和半径；E_c 为复合材料的弹性模量；ν 为泊松比；γ_w、γ_i 分别为晶须和界面的断裂能（下同）。由式（10.2-23）可知晶须桥联增韧效果随晶须的强度、体积分数、半径的增大而增大，而且应使 E_c/E_w 和 γ_w/γ_i 的比值大一些。值得注意的是，SiC_w 和 Al_2O_3 基体的弹性模量比较接近，这样可以使 E_c/E_w 的比值大一些，有利于晶须桥联增韧效应的发挥，但此时却使裂纹偏转效应减弱。

3）拔出效应　在界面开裂区域后面，还存在晶须拔出区，如图 10.2-9c 所示。由于晶须的拉伸强度较高不容易断裂，所以当载荷由基体向晶须传递，二者界面上产生的剪应力达到界面剪切强度时，晶须从基体中拔出。拔出效应是由于裂纹扩展过程中晶须拔出而产生能量的耗散。

Becher 从拔出过程的能量消耗分析出发，推导出拔出效应对韧性的贡献

$$\Delta K_{IC}^{PO} = (E_c A_{po} r \tau_i)^{1/2} l_{po}/r \qquad (10.2\text{-}24)$$

式中，l_{po} 为晶须的拔出长度；A^{po} 为拔出的面积分数；其余与式（10.2-23）相同。当增韧相具有较大的长径比时，A^{po} 等于拔出体积分数 V^{po}，V^{po} 可通过实测获得。此外他还估算了复合材料中晶须桥联和拔出过程消耗能量的比值：

$$\frac{\Delta J^{po}}{\Delta J^{fb}} = 3 \frac{l_{po}}{r} \frac{\tau_i E_w}{(\sigma_f^w)^2} \frac{V^{po}}{\gamma^{fb}} \frac{l_{po}}{l_{db}} \qquad (10.2\text{-}25)$$

式中，γ^{fb} 为参与桥联晶须的断裂能；l_{db} 为临界解离长度。根据试验观察，认为对于不同基体的复合材料，下列 ΔJ^{po} 与 ΔJ^{fb} 的比值是比较合理的。Al_2O_3 基：$\Delta J^{po}+\Delta J^{fb}=2.5\,\Delta J^{fb}$；莫来石基：$\Delta J^{po}+\Delta J^{fb}=1.1\,\Delta J^{fb}$；钠钙玻璃基：$\Delta J^{po}+\Delta J^{fb}=\Delta J^{fb}$。晶须摩擦桥联与拔出行为受晶须强度和界面剪切应力影响很大。尽管目前人们在实验上测定这两个参数有很大困难，但可通过晶须表面涂层以改变热残余应力、选用无组织缺陷、表面光滑的高强度晶须等方法，以提高晶须桥联与拔出效应，从而提高复合材料的韧性。

晶须的拔出常伴随着裂纹桥联。当裂纹尺寸微小时，晶须桥联对增韧起主要作用，而随着裂纹位移增加，裂纹尖端处的晶须进一步被破坏，晶须拔出则成为主要的增韧机制。

1.4　纤维强韧化机理

（1）强化机理

根据混合法则，复合材料的强度为：

$$\sigma_c = \sigma_f V_f \left(1 - \frac{1-\beta}{l/l_c}\right) + \sigma_m (1 - V_f) \qquad (10.2\text{-}26)$$

式中，σ_f 为纤维的强度；σ_m 为基体的强度；V_f 为纤维体积分数；l_c 为临界纤维长度；l 为纤维长度；β 为载荷传递因子。显然纤维的强度越高，体积分数和长径比越高，复合材料的强度越高。在陶瓷基复合材料中，高体积分数的纤维与高模量基体的热膨胀失配很容易在基体中产生裂纹等缺陷，因此，纤维的强化主要依靠高体积分数和高长径比的纤维主要承载来实现。纤维的直径越小，强度越高，复合材料的强度越高；纤维的模量越高，承担的载荷越高，复合材料的强度也越高。因而从理论上讲，纤维的强化应该使用较细的高强高模纤维。但实际上，纤维的直径越小，制造和加载过程中纤维越容易损伤。因此，纤维应该具有合适的所谓健康直径。

（2）韧化机理

纤维增韧除了具有裂纹桥联、裂纹偏转、拔出三种机理外，还具有界面裂纹扩展和界面应力松弛两种机理。颗粒、晶须和纤维三种增韧方式对应着复合材料的基体承载为主、基体和增强体联合承载以及增强体承载为主。因此，纤维增韧以界面裂纹扩展和界面应力松弛两种机理为主，而裂纹桥联和裂纹偏转的作用则相对较小。

1）界面裂纹扩展　如果界面剪切强度大于基体的极限剪切应力

$$\tau_i > \tau_m \qquad (10.2\text{-}27)$$

则纤维和基体组成弹性界面，纤维中的正应力分布和界面的剪应力分布如图 10.2-10 所示。可以看出：①纤维的长度大于临界长度 l_c 时，纤维可以最大限度承载。当施加载荷 P 使复合材料的应变达到最大时，纤维的应力达到极限强度 σ_{fu}。②在纤维两端界面处的剪切应力最大。在剪应力的作用下，纤维两端的基体将产生裂纹。如果裂纹不能沿界面扩展并导致纤维拔出，高模量的基体裂纹尖端应力不能得到松弛，复合材料的裂纹扩展与加载方向垂直（图 10.2-11a），表现出脆性断裂的特征。

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

如果界面剪切强度小于基体的极限剪切强度而大于增强体的脱黏强度 τ_d 时

$$\tau_m > \tau_i > \tau_d \qquad (10.2\text{-}28)$$

则纤维和基体组成滑移界面，纤维中的正应力分布和界面的剪应力分布如图 10.2-10 所示。可以看出：①尽管纤维的两端出现了界面滑移，但纤维同样可以有效承载。纤维的临界长度 l_c 或临界长径比 l_c/d 可以表示为

$$\frac{l_c}{d} = \frac{\sigma_{fu}}{2\tau_i} \qquad (10.2\text{-}29)$$

②界面滑移必须克服界面脱粘的静摩擦力 τ_d，τ_d 与静摩擦系数和径向压力有关。③界面滑移的阻力为动摩擦力，与动摩擦系数和径向压力有关。由于界面滑移使复合材料的裂纹沿界面扩展，裂纹扩展方向与加载方向平行（图 10.2-11b），这样不仅使裂纹的扩展路径大幅度增加，而且裂纹扩展的动力大幅度降低。因此，复合材料表现出韧性断裂特征。

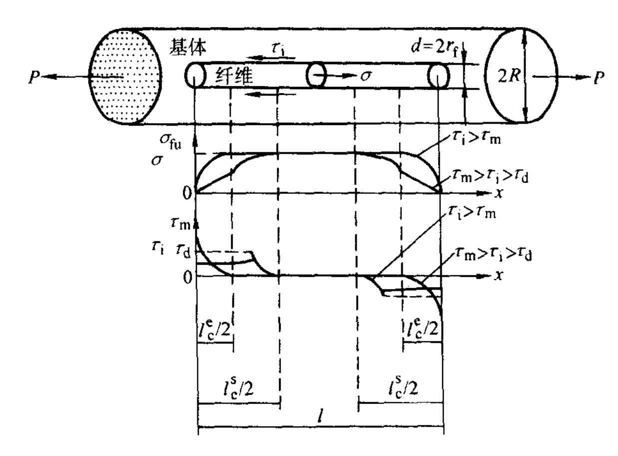
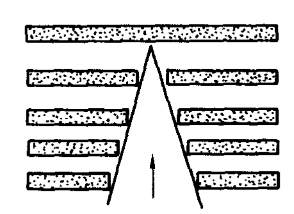
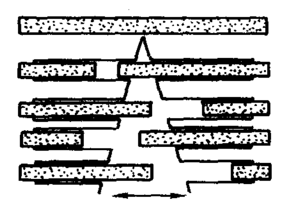


图 10.2-10　界面类型和界面结合强度对纤维和界面应力分布的影响



(a) 裂纹扩展方向



(b) 裂纹扩展方向

图 10.2-11　连续纤维陶瓷基复合材料的界面结合与裂纹扩展

2）界面应力松弛　实际上，在界面裂纹扩展增韧机制之前，纤维的主要增韧机制是界面应力松弛。由于连续纤维的长径比远远大于临界值，随着载荷的增加，纤维不断发生断裂，直到纤维的长径比小于等于临界值，裂纹沿界面扩展产生界面脱黏和纤维拔出。当纤维发生断裂时，纤维中的正应力和界面上的剪应力得到释放。只有当复合材料的应变进一步增加时，纤维中和界面上的应力才得以积累，直到再一次发生断裂。因此，纤维不断断裂的过程实际上就是界面应力松弛，断裂应变或断裂韧性增加的过程。需要强调的是，界面滑移是界面应力松弛的必要条件，而界面应力松弛反过来抑制了界面滑移向界面裂纹扩展和脱黏的转变过程。

纤维的长径比小于临界值时，界面裂纹开始扩展。界面是否发生裂纹稳态扩展取决于界面系统的能量释放，而不是界面裂纹尖端的应力。根据这一原理，不难得出界面裂纹非稳态扩展的临界应力条件为

$$\tau_d = \beta\sqrt{E_f G_i / r_f} \qquad (10.2\text{-}30)$$

式中，G_i 为单位面积的断裂功，与界面结合强度有关。在裂纹扩展的最后阶段，裂纹将转变为非稳态扩展，这时复合材料的应变最大。根据能量释放原理，界面裂纹非稳态扩展的临界应变条件为：

$$e = 2\sqrt{G_i / E_f r_f}\coth(\beta l/2) \qquad (10.2\text{-}31)$$

可以看出，G_i 对界面的破坏行为影响很大。

界面应力松弛和界面裂纹扩展决定纤维的韧化效果。τ_d 越低，纤维的临界长径比越大，界面应力松弛效果越差而界面裂纹扩展效果越好。τ_d 越高，纤维的临界长径比越小，界面应力松弛效果越好而界面裂纹扩展效果越差。但如果 τ_d 过低，复合材料将由于太大的断裂应变而发生剪切破坏，强度和韧度都不高。但如果 τ_d 过高，复合材料将由于太大的断裂应变而发生脆性破坏，强度和韧度也不高。因此，提高韧化效果需要对 τ_d 进行合理控制。

需要强调的是，在 τ_d 合适的情况下，采用连续纤维是陶瓷基复合材料实现脆性断裂向韧性断裂转变，对裂纹不敏感，避免发生灾难性损毁最有效的增韧途径。

1.5　强韧化机理对比

综上所述，纳米颗粒、微米颗粒、晶须和连续纤维陶瓷基复合材料的强韧化机制不同，因而强韧化效果也不相同（表 10.2-1）。

表 10.2-1　几种强韧化方式的强韧化机制与强韧化效果

强韧化方式	强韧化效果		主要强韧化机理	
	韧化	强化	韧化	强化
纳米颗粒	★★★	★★★★★	裂纹偏转 内晶型次界面 内应力	晶界钉扎 位错网强化 缺陷尺寸减小 裂纹愈合
微米颗粒	★		应力诱导微开裂 裂纹偏转 裂纹桥联 韧性颗粒 相变	无
晶须	★★	★	裂纹偏转 裂纹桥联 拔出效应	载荷转移 基体预应力
连续纤维	★★★★★	★★	界面裂纹扩展 界面应力松弛	纤维主要承载

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

2 强韧化影响因素

增强体的长径比不同，增强体承受的正应力和界面剪应力也不相同（图 10.2-12），而增强体的临界长径比与增强体强度和界面结合强度有关。

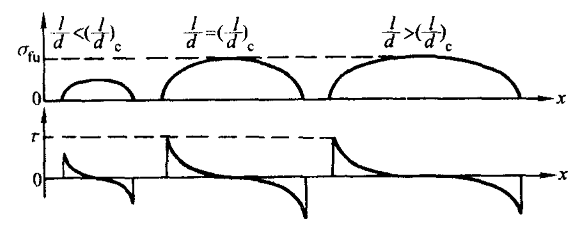


图 10.2-12 增强体长径比对界面应力分布的影响

2.1 模量匹配关系

模量匹配是影响强韧化的关键因素。如果增强体的模量小于基体的模量，增强体的作用是增韧而不是增强。如果增强体的模量大于基体的模量，增强体的作用是增强而不是增韧。当模量相差较大时，增强体与基体需要强界面结合。如果是增韧，强界面结合的作用是阻止裂纹扩展；如果是增强，强界面结合的作用是传递载荷。当增强体和基体的模量相差过大，强界面结合也不能有效阻止裂纹在界面基体一侧的扩展和提高载荷传递效果。因此，增强体与基体的模量存在一定差别时满足匹配要求，而模量差别过大时不满足匹配要求。在增强体与基体之间增加中模量的界面层，使基体与界面层和界面层与增强体之间分别满足模量匹配要求。通过改变剪切应力分布，中模量界面层可以提高界面裂纹的扩展阻力和载荷的传递效果。

陶瓷基复合材料增强体的模量与基体接近，增强体兼有增韧和增强的作用。陶瓷基复合材料的补强增韧要求界面弱结合，但由于增强体与基体之间热化学稳定性差，界面弱结合的要求很难满足。如果在增强体和基体之间增加低模量的界面层，即使界面层与基体和增强体之间均具有强界面结合，裂纹也可以在界面层内扩展。当然，界面层与增强体或基体之间有可能是界面弱结合。在有低模量界面层的情况下，无论界面强结合还是弱结合，裂纹均可以沿界面扩展，而且界面强结合裂纹扩展阻力大，因而增韧补强效果更好。因此，通常所说的陶瓷基复合材料要求界面弱结合的广义解释是要求裂纹沿界面扩展。实际上，低模量界面层的存在主要是改变了增强体和基体之间的模量匹配关系。

综上所述，模量匹配有三方面的作用：首先，提高载荷传递效果；其次，保证裂纹沿界面扩展；最后，提高界面裂纹扩展阻力。因此，模量匹配是复合材料需要遵守的基本关系，而使用低模量界面层可以满足陶瓷基复合材料模量匹配关系。

2.2 强韧化匹配关系

如果不考虑增强体的损伤，陶瓷基复合材料的界面弱结合虽然提高了韧性，但降低了强度。尽管在界面弱结合的情况下增强体同样可以最大限度地承载，但由于界面剪切破坏使增强体承载对复合材料的贡献减小了。界面结合强度越低，增强体拔出越长，复合材料断裂应变越高，但强度越低。如果界面结合强度过低，复合材料的断裂韧性也会因强度过低而下降。因此，只有适当的界面弱结合强度才能实现强度和韧性的合理匹配，而这种合理匹配使复合材料具有合适的应力应变曲线（图 10.2-13a）。

提高增强体强度是提高复合材料强度和韧性的有效途径，但界面结合强度也应相应增加。如果增强体的强度提高而界面结合强度不变，增强体的临界长径比增加，复合材料的断裂应变增加而强度得不到明显提高（图 10.2-13b）。如果提高界面结合使断裂应变不发生明显变化，可以使复合材料的强度和韧性同时提高（图 10.2-13c）。因此，控制复合材料强度和韧性合理匹配的关键因素是界面结合强度，但表征参数是增强体临界长径比，或者说是增强体的拔出长度。换句话说，合适的临界长径比只与基体的性质和增强体的体积分数有关。

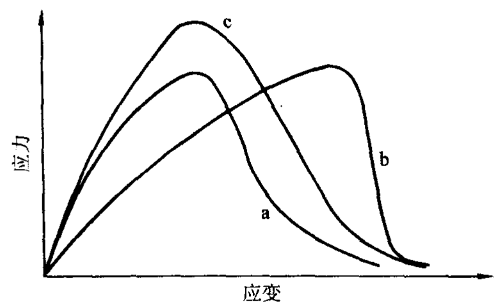


图 10.2-13 增强体强度和界面结合强度对复合材料应力应变的影响

综上所述，强韧化匹配关系提供了三方面的信息：首先，适当弱的界面结合是陶瓷基复合材料实现强度和韧性合理匹配的必要条件；其次，合适的增强体长径比是控制强度和韧性合理匹配的关键。最后，在保持合适长径比的情况下提高增强体的强度可以同时提高强度和韧性。

（1）颗粒增韧

对于颗粒复合材料，降低增强体临界长径比可以提高载荷传递效果，从而在增韧的同时不至于损失太多的强度。换句话说，颗粒复合材料的临界长径比越小越好。临界长径比越小，要求界面结合强度越高，而增强体的强度越低。但颗粒的强度越低越容易发生穿透颗粒的破坏，不但增强效果得不到提高，而且增韧效果也大受影响。因此，颗粒的强度应尽可能高，在保证不发生穿透颗粒的破坏的前提下应尽可能提高颗粒复合材料的界面结合强度。如果界面结合强度过低，对于主要以基体承载的颗粒复合材料来说，颗粒相当于缺陷，体积分数越高，强度下降越严重。颗粒尺寸越小强度越高，要求界面结合强度越高。因此，纳米颗粒复合材料的要求界面强结合。颗粒强度和界面结合强度高是纳米颗粒复合材料同时具有增韧和增强效果的主要原因。热处理也可以提高颗粒强度，而表面纳米包覆修饰可以控制界面结合强度。

（2）晶须增韧

晶须的直径越小，强度越高，但越容易损伤。陶瓷基复合材料倾向于使用直径为 1～3 μm 的晶须，而其他复合材料使用的晶须直径一般为 4～6 μm。晶须的长径比越大，增韧效果越好，但越不容易分散。陶瓷基复合材料使用的晶须长径比一般为 8～20。晶须的临界长径比越小，增强效果越好，而增韧效果越差。根据混合法则，如果载荷传递因子为 0.5，晶须的长径比与临界长径比相差 10 倍，理论上晶须复合材料的强度是同样直径连续纤维复合材料强度的 95%，但晶须的拔出长度只有晶须长度的 1/10。同样，如果晶须的长径比与临界长径比相差 5 倍，晶须复合材料的强度是同样直径连续纤维复合材料强度的 90%，而晶须的拔出长度是晶须长度的 1/5。这意味着，在长径比一定的情况下，临界长径比越小，晶须的增强效果越好而增韧效果越差。但当临界长径比小于一定值后，降低临界长径比提高增强效果的作用不明显，而降低增韧效果的作用却很显著。因此，晶须复合材料的临界长径比应该适当大，相应的界面结合强度应该适当弱。

与连续纤维复合材料相比，晶须复合材料最大的性能优势是各向同性。根据混合法则，在界面结合强度一定的情况

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

下，晶须的增强效果与晶须的体积分数成正比。因此，提高晶须的体积分数是至关重要的。目前连续纤维复合材料的体积分数一般大于40%，而晶须复合材料的体积分数一般小于30%。如果体积分数能提高到40%以上，晶须复合材料的性能将得到大幅改善。虽然晶须复合材料在特定方向的性能远低于连续纤维复合材料，但在对各向同性要求高的构件上仍然具有应用价值。然而，由于均匀性限制，现有的制备方法很难将晶须复合材料的体积分数提高到40%以上。因此，发展新的制备技术是提高晶须复合材料强韧化效果的重要途径。

晶须的强度越高强韧化效果越好，短纤维强度低也是陶瓷基复合材料不用短纤维的主要原因。

(3) 连续纤维增韧

连续纤维的长径比可以认为是无穷大，根据混合法则，单向连续纤维陶瓷基复合材料的理论强度与纤维的强度和体积分数成正比

$$\sigma_C = \sigma_f V_f \tag{10.2-32}$$

然而，实际复合材料的强度只有理论强度的1/10～1/5，造成这种差别的主要原因是纤维损伤。纤维的损伤主要有三种方式：机械损伤、热物理损伤和热化学损伤。机械损伤主要发生在纤维预制体制造和复合材料成形过程中，热物理损伤的直接原因是界面应力，而热化学损伤是由界面反应引起的。界面应力产生的原因可能是纤维和基体热膨胀失配，也可能是基体相变或收缩等。实际上，晶须同样也会产生损伤。显然，增强体损伤与制备方法密切相关，而且强度和模量越高损伤越严重。

尽管提高纤维的体积分数对提高连续纤维的强度作用最为显著，但体积分数过高容易发生剪切破坏，复合材料的强度反而会下降。纤维的最高体积分数与纤维的直径有关，一般不大于50%。

连续纤维复合材料的载荷传递效率更高，即使界面结合强度相对较低也不容易发生界面剪切破坏，对强度产生太大的影响，但可以明显改善断裂韧性。因此，相对较低界面结合强度对连续纤维复合材料的强韧化有利。

综上所述，不难得出如下几方面因素对强韧化的影响规律：

1）在复合材料制造过程中应该尽可能避免增强体损伤，但增强体的长径比越高越容易损伤；

2）增强体的强度和模量应该尽可能高，但考虑到损伤的因素增强体的强度和模量不是越高越好；

3）界面结合强度在适当弱的前提下应该有所不同，增强体的长径比越高，界面结合强度应该越低；

4）增强体的体积分数应该尽可能高，而且增强体的长径比越高，允许的体积分数极限也越高。

3 强韧化机理的发展与展望

3.1 强韧化机理的探索

表面纳米修饰是提高颗粒增强体强韧化效果的有效手段，但经过纳米修饰后颗粒的强韧化机理还需要进一步研究。提高体积分数是提高晶须增强体强韧化效果的关键，但晶须很容易团聚而使复合材料不均匀。如何控制和利用这种团聚和不均匀是晶须复合材料强韧化机理需要探讨的新课题。纤维预制体具有2D、2.5D和3D等多种结构，在不同的预制体结构中纤维所处的状态（弯曲度和角度）不同，因而纤维和界面上的应力分布也不同，但目前纤维复合材料的强韧化机理分析基本上建立在单向预制体结构上。因此，研究不同预制体结构对强韧化机理的影响对陶瓷基复合材料强韧化机理的发展和完善具有重要意义。

3.2 缺陷与裂纹对强韧化的影响

陶瓷基复合材料的基体中不可避免地存在各种尺度的缺陷和裂纹。研究缺陷和裂纹对强韧化的影响不仅是强韧化机理研究的需要，也是应用研究的需要。从理论上讲，缺陷和裂纹尺度小于增强体时对复合材料的强韧化不会产生明显的负面影响，而且增强体的长径比和体积分数越高这种负面影响越小，因而缺陷和裂纹既是不可避免的，又是允许存在。因此，缺陷和裂纹的研究需要解决两个问题：在以界面弱结合为主要强韧化机制的情况下，合适尺度的缺陷和裂纹对强韧化是否有正面影响？怎样确定基体允许存在的缺陷和裂纹尺度？

3.3 增强体损伤对强韧化的影响

由于增强体损伤对陶瓷基复合材料的强韧化影响非常大，因而通过减小增强体损伤提高强韧化效果具有很大潜力。利用低模量界面层可以有效地减小热物理损伤和热化学损伤，但减小机械损伤比较困难。影响机械损伤的因素除了增强体的直径、体积分数和保护涂层外，还有增强体的性质、预制体结构与制造工艺、基体的性质与复合工艺、增强体的性质包括强度和模量等，其中以预制体结构和基体的复合工艺对增强体的损伤最大。

3.4 多尺度强韧化

陶瓷基复合材料的微结构具有显著的多尺度特征。对微结构进行协同设计，发挥各种微结构单元的强韧化作用是提高陶瓷基复合材料强韧化效果的新途径。微结构单元的多元化，增加了不同尺度微结构单元之间的界面。从理论上讲，跨越的尺度越多，裂纹扩展的阻力越大。控制复合材料的团簇结构可以增加微结构单元的多尺度效应，但微结构单元越复杂，微结构协同设计的难度越大。

编写：张立同（西北工业大学）
徐永东（西北工业大学）

第3章 连续纤维增韧陶瓷（玻璃）基复合材料

1 常见几种增韧方法的比较

与金属材料相比，虽然陶瓷材料在很多性能方面都明显优于前者，但由于晶体结构中原子排列方式的限制，决定了陶瓷材料缺乏像金属材料那样的塑性变形能力，因此在断裂过程中除了以增加新的断裂表面能以外，几乎没有其他可以吸收能量的机制，从而决定了陶瓷材料的本质性特点——脆性。作为结构材料使用时缺乏可靠性，限制了陶瓷材料的广泛使用。如何改善陶瓷材料的脆性，已成为陶瓷材料领域急待解决的关键性课题。

改善陶瓷材料脆性的方法有多种，其中主要包括：相变增韧，微裂纹增韧，弥散金属增韧，晶须/晶片增韧和连续纤维增韧五种（表 10.3-1）。ZrO_2 相变增韧的效果比较显著，但使用温度受相变温度的制约。微裂纹增韧是通过在陶瓷本体上弥散分布的微裂纹，使主裂纹在扩展过程中发生偏转，以达到提高断裂韧性的目的，显然这种方法不适用于燃气发动机上长期工作的高温部件；弥散金属增韧的主要缺点是金属材料在高温下的氧化；晶须/晶片的增韧效果有限。连续纤维增韧被公认为是能解决高温应用的最有效措施。由表可以看出，在各类增韧方法中，连续纤维增韧效果最为显著，并且由连续纤维增韧的陶瓷基复合材料即使在使用过程中出现裂纹或发生破坏，也不会分裂成细小的碎片而对其他部件造成损坏，具有较高的可靠性。

表 10.3-1 几种常用的增韧机制及其效果

增韧机制	最高断裂韧性 /$MPa\cdot m^{1/2}$	实 例	不足之处
相变增韧	≈20	ZrO_2（MgO），HfO_2	$T\leqslant900$ K
微裂纹增韧	≈10	Al_2O_3/ZrO_2，Si_3N_4/SiC SiC/TiB_2	$T\leqslant1\,300$ K 性能低
弥散金属增韧	≈25	Al_2O_3/Al，ZrB_2/Zr Al_2O_3/Ni，WC/Co	$T\leqslant1\,300$ K 金属的高温氧化
晶须/晶片增韧	≈15	Si_3N_4/SiC，Si_3N_4/Si_3N_4 Al_2O_3/SiC	$T<1\,500$ K 高温氧化
连续纤维增韧	≥30	SiC/CAS，SiC/LAS SiC/Al_2O_3，SiC/SiC C/SiC，C/BAS， C/Si_3N_4，C/SiO_2	加工性 界面层的抗氧化性 耐高温抗氧化纤维

注：BAS、CAS 和 LAS 分别为 $BaO-Al_2O_3-SiO_2$，$CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 和 $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系玻璃陶瓷。

2 纤维

对于增韧陶瓷基复合材料使用的纤维，高温力学性能是最重要的衡量指标，同时纤维还应具有密度低，直径细小，比强度和比模量高等特点，在氧化性气氛或其他有害气氛中具有较高的强度保持率，以满足加工性能和使用性能的要求。同时还提出了一些定量的标准：对于非结构件使用的纤维，不允许有突然性的破坏，瞬时断裂强度 $\sigma_{FF}>2\,000$ MPa；对于结构件使用的纤维，持久强度 $\sigma_{SR}>1\,000$ MPa；在 10^4 h 范围内，在 500 MPa 应力作用下的蠕变量 $\varepsilon<1\%$。

在各种陶瓷纤维中，非氧化物碳化硅陶瓷纤维最有发展前途，其中最具代表性的是由聚合物前驱体分解制备 SiC 纤维。日本东北大学矢岛教授等 1975 年用有机金属聚合物碳硅烷（Polycarbosilane）前驱体纺丝，经高温分解反应制备出 SiC 纤维，该纤维在 20 世纪 80 年代由日本炭素投入商业化生产，商品名为 Nicalon。Nicalon 纤维在制造过程中由于聚碳硅烷原丝在固化过程中引入了约 10%（质量分数）的 O，从而大幅度地降低了其高温力学性能和使用温度。20 世纪 90 年代初，大阪府立大学冈村教授，日本原子能研究所濑口博士以及日本炭素市川博士等将聚碳硅烷纤维在氦（He）气中用电子束照射，使纤维中氧含量大幅度降低，从而制备出低含氧量的 Hi-Nicalon 纤维。随后，根据 Si 和 C 的原子配比，研制出接近理想配比的 S 型 Hi－Nicalon 纤维，达到了更高的耐热性。其他种类的纤维，请参考大典中有关专门论述纤维的章节。

表 10.3-2 列出了由聚合物前驱体分解制备的 SiC 纤维的成分及性能。其中列出的另一 SiC 系纤维，由日本东北大学矢岛教授，大阪府立大学冈村教授以及宇部兴产公司山村博士等在 20 世纪 70 年代末，通过在聚碳硅烷中加 Ti，制备出含 Ti 聚碳硅烷（Polytitanocarbosilan）前驱体纤维，然后利用分解反应制备出含 Ti 的 SiC 纤维。Ti 抑制晶化过程，从而提高耐热性，宇部兴产公司以提拉挪（Tyranno）为商品名，在 1986 年实现了工业化生产。类似于 Nicalon 系纤维，采用电子束照射，开发了 Tyranno Lox－E，但是电子束照射并没大量降低氧含量（Hi－Nicalon：0.5% O；Tyranno Lox－E：5.8%O）。为了进一步提高耐热性，开发了用 Zr 代替 Ti 的 ZMI 纤维，及用 Al 代替 Ti 的 SA 纤维。虽然日本生产 Nicalon 系和 Tyranno 系 SiC 纤维在世界上一直占主导地位，但是最近美国 Dow Corning 公司通过添加少量硼，开发出了纳米晶 SiC 纤维，商品名为 Sylramic。

表 10.3-2 由聚合物前驱体分解制备的 SiC 纤维的成分及性能

纤维种类	生产公司	商标名	化学成分（质量分量）/%	直径/μm	密度/$g\cdot cm^{-3}$	强度/GPa	断裂应变/%	弹性模量 /GPa
Si－C－O 系纤维	日本炭素	Nicalon NLM202	Si：56.6 C：31.7 O：11.7	14	2.55	2.0	1.05	190

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

续表 10.3-2

纤维种类	生产公司	商标名	化学成分（质量分量）/%	直径/μm	密度/g·cm^{-3}	强度/GPa	断裂应变/%	弹性模量/GPa
Si－C－O 系纤维	日本炭素	Hi－Nicalon	Si：62.4 C：37.1 O：0.5	14	2.74	2.6	1.0	263
	宇部兴产	Tyranno Lox－M	Si：54.0 C：31.6 O：12.4 Ti：2.0	8.5	2.37	2.5	1.4	180
	宇部兴产	Tyranno Lox－E	Si：54.8 C：37.5 O：5.8 Ti：1.9	11	2.39	2.9	1.45	199
接近理想 Si 和 C 原子配比的纤维	日本炭素	Hi－Nicalon (S)	SiC＋O＋C	13	3.0	2.5	0.65	375
	宇部兴产	Tyranno SA	SuC＋C＋O＋Al	10	3.0	2.5	0.75	330
	Dow Coming	Sylramic	SiC＋TiB_2＋C＋O	10	3.1	3.0	0.75	390

3 基体材料

虽然陶瓷材料的品种和数量很多，但是所用于连续纤维陶瓷基复合材料体系的基体却非常有限。基体材料的选择不仅与材料复合体系有关，而且还取决于制造技术。

在设计纤维增强或增韧陶瓷时，必须考虑和注意以下问题：

1）增强体和基体两者在化学上和物理上的相容性　前者主要是指在所需要的温度下，纤维与基体之间不发生化学反应，也包括纤维本身在该温度下不引起性能的退化；后者主要是指纤维与陶瓷基体两者在线胀系数和弹性模量上的匹配。在陶瓷基复合材料中，纤维与基体一般是两种物质，因此，两者线胀系数和弹性模量不可能完全一致，即使两者是同一氧化物，由于形态上的差异或各向异性的存在，线胀系数和弹性模量也不可能完全一致。在连续纤维为增强体的陶瓷基复合材料中，希望纤维承担材料所受的载荷中的大部分。在形成复合材料的过程中利用两者在线胀系数和弹性模量上的不一致（一般是 $\sigma_f > \sigma_m$，$E_f > E_m$），使基体产生一定的预压应力，有利于所选择的整个复合材料的性能。

2）尽量使纤维在基体中均匀分散　常采用高速搅拌超声分散等方法。湿法分散时，常采用表面活性剂，避免料浆沉淀和偏析。

3）基体与增强体弹性模量要匹配　一般纤维的强度要大于基体材料的强度。

4）纤维与基体线胀系数要匹配，只有 $|\alpha_f - \alpha_m| = |\Delta\alpha|$ 不大时，才能使纤维与界面结合力适当，保证载荷传递效应，并保证裂纹尖端沿界面偏转及纤维拔出。对 $|\Delta\alpha|$ 较大的体系，可采用在纤维表面涂层或引入添加剂的方法，使纤维-基体界面产生新相缓冲其结合力，产生受控化学结合面。

5）制造技术的可行性和实用性，需要从材料设计、制造技术、材料性能和实用性等一体化的角度出发，综合选择基体材料。

根据上述原则，几种有发展前途的陶瓷基体材料有以下几种。

1）玻璃材料：熔融石英、高硅氧和硅硼系列玻璃。

2）玻璃陶瓷材料：LAS，CAS，BAS 和 MAS 等硅酸盐系统的微晶玻璃（或玻璃陶瓷）。

3）氧化物陶瓷：Al_2O_3。

4）氮化物陶瓷：Si_3N_4，BN。

5）碳化物陶瓷：SiC。

6）硼化物陶瓷：LaB_6。

4 纤维与基体之间的界面

界面的结构、性能以及应力状况等对复合材料力学性能都起着至关重要的作用。陶瓷基复合材料的基体和纤维都属于脆性的物质，但通过合理地设计界面，却能使脆性材料出现韧性。在典型的陶瓷基复合材料的应力－应变图中，一般可以分为三个过程：基体中出现裂纹，纤维的断裂和拔出。界面脱黏是保证纤维拔出的条件，为了使界面脱黏必须满足：

$$\frac{E_i}{E_f} \leqslant \frac{1}{4} \tag{10.3-1}$$

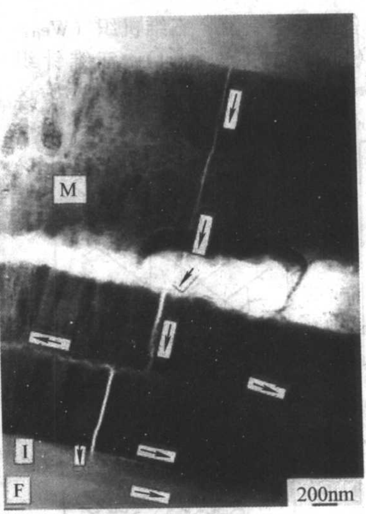
式中，E_i 为界面断裂能；E_f 为纤维的断裂能。

为了满足上述条件，要求纤维和基体的线胀系数差值尽可能小或呈正值，使界面处于拉应力状态。纤维和基体之间的摩擦系数尽可能小，纤维应具有较高的断裂强度 σ_f 和适中的 Weibull 模数，有利于纤维在基体中发生断裂和拔出。在材料的设计中，一般在纤维的表面设计有两部分涂层。内层形成弱界面结合，保证纤维的滑移和拔出；外层为保护层，保护内层涂层在材料制备过程中不受损伤。目前在陶瓷基复合材料领域，软质、惰性的热解 C 和 BN 界面层最有效。但这两种涂层的共同缺点是抗氧化性能差，仅能在 1 000℃以下使用。复合材料界面层一方面应满足力学性能的要求，另一方面则应具有优异的抗氧化能力和自愈合能力，以适应不同的工作环境。

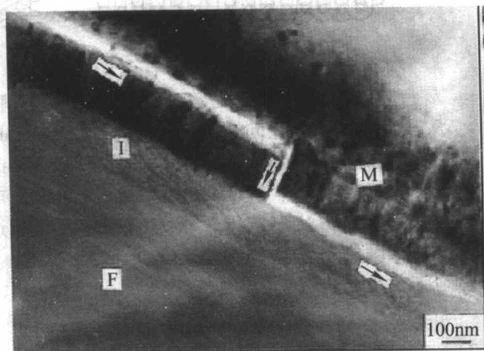
C/SiC 陶瓷基复合材料中热解碳界面层的结构、裂纹沿界面层的偏转以及纤维的拔出如图 10.3-1 所示。

热解碳界面层的厚度对 C/SiC 陶瓷基复合材料的力学性能有明显的影响。如图 10.3-2 所示，当界面层厚度较薄时（22 nm），不能在纤维与基体之间形成有效的“弱结合”，复合材料的强度很低。当界面层厚度很大时（300 nm），由于界面层存在剪切强度低的问题，复合材料的强度和模量都会随之降低。在保证纤维能从基体中顺利拔出的情况下，界面层的厚度应尽量降低。

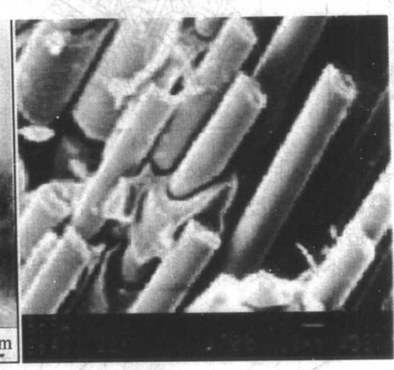
(a) 纤维/基体界面层结构明场像



(b) 裂纹在界面区的多重偏转



(c) 裂纹在纤维/基体界面发生单重偏转



(d) 纤维的拔出

图 10.3-1　C/SiC 陶瓷基复合材料中界面层的结构及其作用

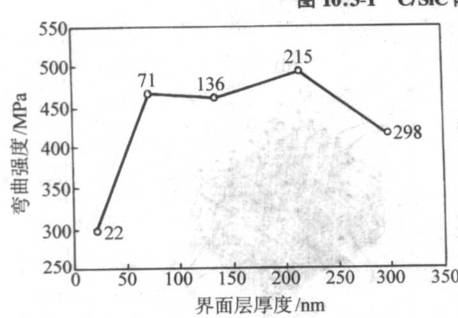


图 10.3-2　热解碳界面层厚度与弯曲强度之间的关系

5　纤维预制体

结合线性度、整体性和连续性等方面综合考虑，可将纤维预制体分为四类：非连续结构、一维连续结构、二维平面结构和三维整体结构，如图 10.3-3 所示。

第一类非连续的纤维预制体主要是以短纤维、晶须等组成的各种毡。由于在宏观尺度上无法控制纤维和晶须的排列方向，因此由这类预制体所构成的复合材料具有各向同性的特点，但力学性能较低，很少作为结构件使用。第二类是由连续纤维或纤维束沿同一方向排列而成的预制体，显然由这种结构得到的复合材料具有明显的各向异性。沿纤维排列方向的性能较高，而垂直纤维方向的性能较低。第三类预制体是由纤维布叠加而成，与第二类结构相似，由于纤维布之间缺乏纤维连接，复合材料的层间剪切强度较低。第四类为三维空间结构，纤维束分布于三维空间，所得到的复合材料具有十分优异的力学性能。

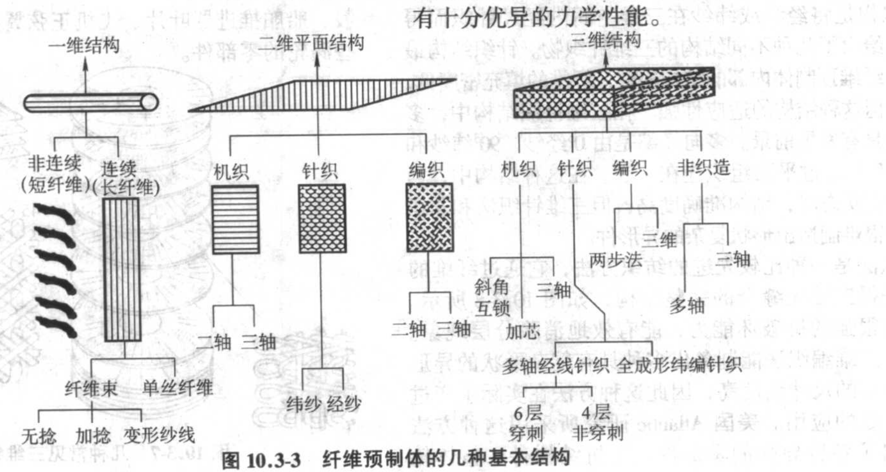


图 10.3-3　纤维预制体的几种基本结构

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

三维纤维预制体的制备方法主要有：三维机织（Weaving），非织造三向正交（Nonwoven Orthogonal），三维针织（Knitting）和三维编织（Braiding）四种，图10.3-4所示为这四种方法制备的纤维预制体的基本结构。

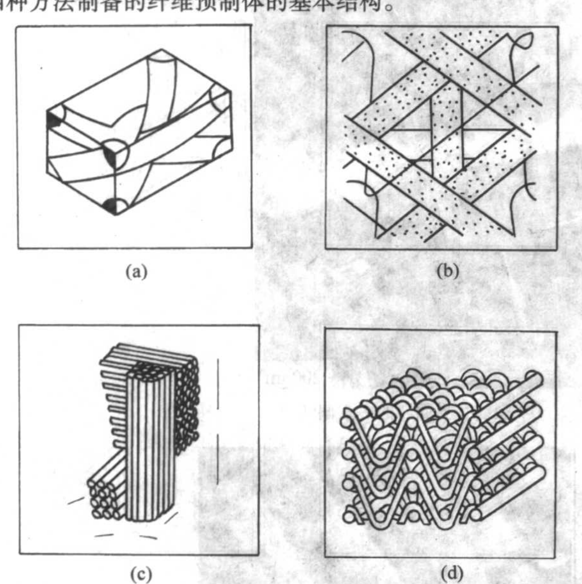


图10.3-4　基本结构单元中纤维的排布方式

三维机织物是将多股经纱通过机织的方法织合到一起，这种方法主要是用来制造双层和多层织物，如各种袋、带和地毯等。根据机织工艺的不同，可以制造出各种不同结构：厚度均匀的平板，厚度变化的平板，蜂窝结构，框架结构等，如图10.3-5所示。

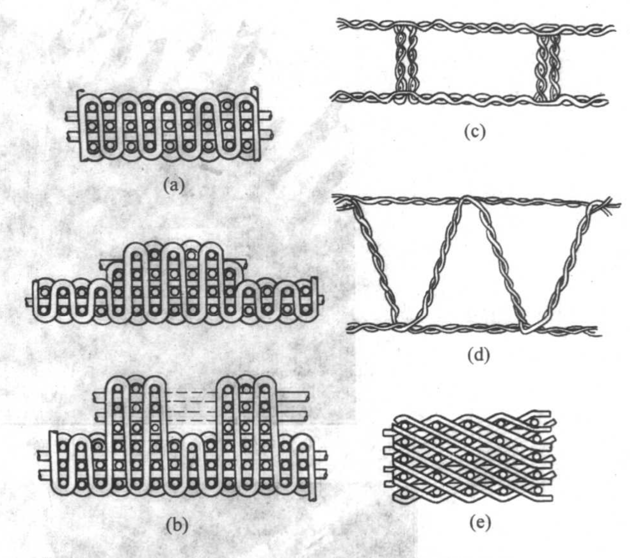


图10.3-5　三维机织方法制备的不同结构的预制体

非织造三向正交法是由美国General Electric公司首创的制备纤维预制体的方法，而后Fiber Materials公司进行了一些改进和发展。近年来法国Aerospatial公司，SEP公司在自动化生产方法上取得了很大的进展，非织造三向正交纤维预制体的常见结构如图10.3-6所示。

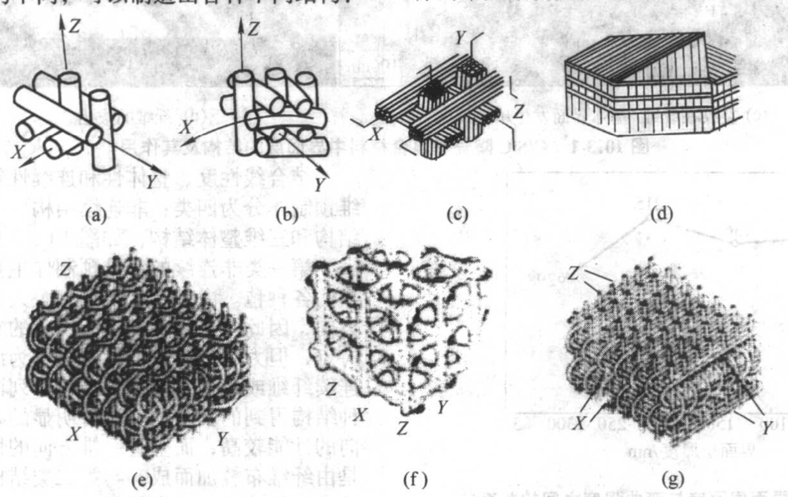


图10.3-6　非织造三向正交法制备的预制体

三维针织物是将经纱或纬纱在三维空间内经过针织而得到，图10.3-7给出了几种不同结构的三维针织物。针织结构最突出的特点是纤维预制体内部的结构松散，纤维的填充密度低，体积分数小，但这种结构的适应性强。在三维针织结构中，多向经编结构最具有发展前景。多向经编是由0°经纱、90°纬纱和斜向纱线（±0°）通过平面组织连在一起。在这种结构中，当斜向纱线为伸直状态时，结构准确度高，但三维针织法和非织造三向正交法很难制造出形状复杂的异形件。

三维编织法是一种比较先进的纺织方法，它通过纤维的相互交织来获得三维无缝合的完整结构，如图10.3-8所示。这种结构具有很强的抗破坏能力，能有效地消除分层现象。从工艺上看，三维编织法能制备出多种具有复杂形状的异形件，并且预制体的尺寸精度高，因此这种方法在实际生产过程中得到了广泛的应用。美国Atlantic研究所采用这种方法成功地生产出了各种导弹的零部件、飞机结构件、整体轮毂、船舶推进器叶片、飞机正弦翼梁、火箭喉衬、喷嘴和一些涡轮的零部件。

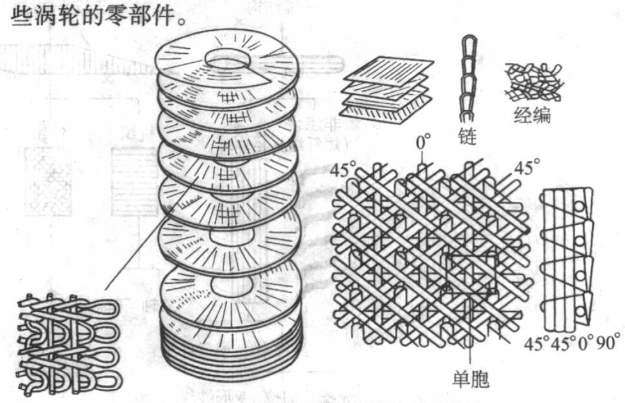


图10.3-7　几种常见三维针织物的结构

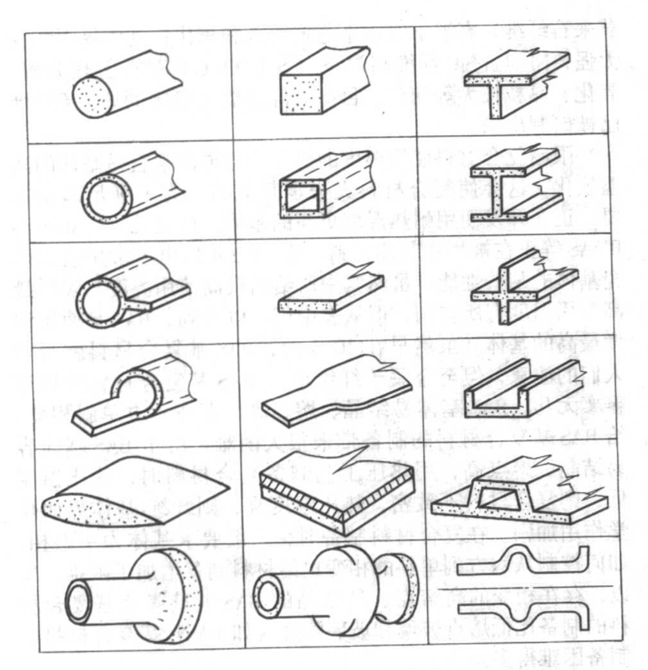
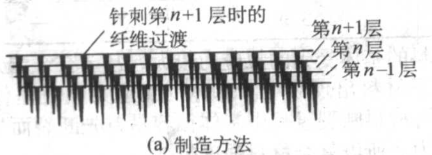
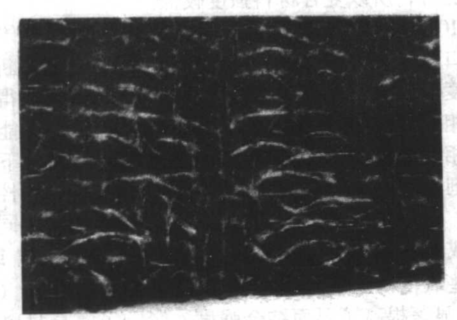


图 10.3-8　三维编织法生产的一些部件的结构

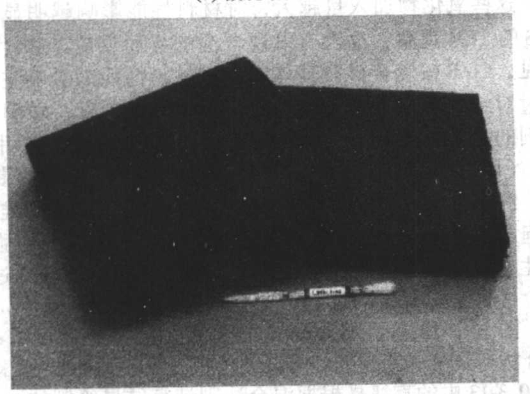
值得指出的是，上述四种方法在制造三维纤维预制体方面都存在成本昂贵的共同问题。为了降低制造成本，以法国 SEP 公司为代表开发出一种 Novoltex 的结构（图 10.3-9）：将无纬布沿 0°/90°铺层，在相邻无纬布之间铺上一层由定长无序结构的纤维胎网，按照“无纬布－胎网－无纬布－胎网”方式铺层到一定厚度时进行接力式针刺，在针刺过程中利用钢针前端的挂钩使得胎网层中的纤维和钢针一起运动，将上下层无纬布沿厚度方向连接成为一体。这种方法不仅能生产大型平板毡（60 mm × 2 500 mm × 7 000 mm）而且还能生产锥形和圆筒形纤维预制体（最大直径为 ϕ2 600 mm）。目前，这种针刺毡已广泛应用于飞机刹车盘、小型火箭发动机喷管、喉衬和大型运载液体火箭发动机喷管扩张段。



(a) 制造方法



(b) 微观结构



(c) 实物图片

图 10.3-9　Novoltex 纤维预制体

6　常见的连续纤维增韧陶瓷基复合材料体系

6.1　纤维/玻璃基复合材料

纤维/玻璃基复合材料是早在 20 世纪 60 年代初期就得到重视的材料体系。碳纤维与熔融石英、硅硼玻璃和高硅氧玻璃之间具有良好的物理化学相容性，在 1 300℃以下进行热压烧结时，纤维和基体之间不会发生化学反应，并且利用玻璃在高温下的流动性，能制备出致密度较高的复合材料而不会造成纤维性能的损伤。由于纤维的强度和模量明显高于玻璃基体，因此能同时起到增韧和增强的效果。其中最典型的是上海硅酸盐研究所研制的 C/SiO_2 复合材料体系，复合材料的弯曲强度、冲击强度和断裂功等性能数据分别比熔融石英基体高出 12 倍、40 倍和二个数量级，是一种性能优异的高温防热材料，在国防领域已经得到成功应用。C/SiO_2 复合材料的性能数据详见表 10.3-3。

表 10.3-3　C 纤维/熔融石英复合材料的某些物理和力学性能

性能	C 纤维/熔融石英复合材料	熔融石英
密度/$g\cdot cm^{-3}$	2.0	2.16
C 纤维含量(体积分数)/%	30	
抗弯强度/MPa	600	51.5
弹性模量（弯曲）/MPa	69	
拉伸强度/MPa	54	
弹性模量（拉伸）/MPa	26.3	
泊松比	0.14	
断裂应变/%	0.32	
剪切强度/MPa	25	
冲击韧度/$J\cdot cm^{-2}$	4.17	0.104
断裂功/$J\cdot m^{-2}$	7.9×10^3	5.9～11.3
线胀系数(室温～900℃)/$℃^{-1}$	0.69×10^{-6}	0.54×10^{-3}
热导率/W·$(cm\cdot K)^{-1}$	500℃，0.01 078； 900℃，0.01 685； 1 300℃，0.02 362	

6.2　纤维/玻璃陶瓷基复合材料

（1）纤维增强玻璃陶瓷基复合材料的历史及现状

纤维增强玻璃陶瓷基复合材料是 20 世纪 60 年代发展起来的。英国原子能研究所的 D.C.Philips、R.A.J.Sambell 和 D.H.Bowen为纤维增强玻璃陶瓷基复合材料的研究做了开创性工作。早期使用的纤维主要是碳（包括石墨）纤维（少量使用碳芯或钨芯 SiC 纤维），因为当时陶瓷纤维的品种很少，而且价格昂贵。相反，由于在树脂基复合材料中的广泛使用，碳纤维已大量生产，而且可提供很宽的性能范围。把高强度、高模量、密度小的碳纤维加入到 LAS 玻璃陶瓷基体中制备的复合材料，其断裂强度达 680 MPa，断裂功达3 $kJ\cdot m^{-2}$（基体强度和断裂功

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

分别为 100 MPa 和 3 J·m^{-2}），这完全可以和同时期的 C_f/树脂基复合材料相媲美，而使用温度则比树脂基复合材料高得多。碳纤维增强的玻璃陶瓷基复合材料的另一优点是尺寸稳定性高。碳纤维增强复合材料的缺点是碳纤维 400℃以上的抗氧化能力差，因而限制其使用条件。所以纤维增强玻璃陶瓷基复合材料的研究曾一度冷落下来。

20 世纪 70 年代后期，价格较低的陶瓷纤维，特别是由高聚物热解得到的 Nicalon SiC 纤维（又称 Yajima Nacalon SiC 纤维，由日本学者 Seishi Yajima 研制）的出现，重新唤起了人们对玻璃陶瓷基复合材料的兴趣。Nicalon SiC 纤维在空气中长期使用温度可达 800℃，在惰性气氛下可达 1 000℃。80 年代，美国联合技术研究中心（UTRC）的 K.M.Prewo 和 J.J.Brennan 等的出色工作，为纤维增强玻璃陶瓷基复合材料的发展起到了很大的推动作用。他们研制的 Nicalon SiC_f/LAS 复合材料不仅具有优良的室温性能，而且具有较高的使用温度。从此，美国、英国及其他许多国家对纤维增强玻璃陶瓷基复合材料进行了深入广泛的研究。

提高材料的使用温度是复合材料研究的主要方向。高温复合材料的研究和发展受下述三个条件限制：一是纤维的高温稳定性，二是基体的高温软化，三是材料制备工艺。碳纤维于 400℃开始氧化，氧化物纤维（如 FP Al_2O_3 纤维，Nextel 莫来石纤维）高温下组织不稳定而且和氧化物基体界面结合太强，Nicalon SiC 纤维高温下（＞1 000℃）存在着热分解、氧化、晶粒长大等问题。目前高温性能更稳定的 SiC 基纤维已被研制出来。

限制复合材料使用温度的另一个主要因素就是基体的高温软化，这会使复合材料失去承载能力。为了满足高温需要，正在开发使用耐热温度更高的基体。最近几年，MAS 和 BMAS 等正在被用作基体材料。表 10.3-4 列出了常用玻璃陶瓷基体的某些性能，虽然其中所给的最高使用温度与实际最高使用温度有所差别，但从表中仍可以看到，BAS 是使用温度最高的基体。虽然早在 10 年前，BAS 基复合材料就受到人们的注意，但至今关于纤维增强 BAS 基复合材料的报道寥寥无几。BAS 基体易结晶、熔点高、存在六方单斜相变，给 BAS 基复合材料的制备带来很大困难。由于 BAS 基体容易结晶、熔点高，用热压工艺制备复合材料时，热压温度低，则复合材料不致密，热压温度高，则纤维/基体界面化学作用加剧。在复合材料制备时，一般要求基体为单斜相，如何控制从六方到单斜的相变也给材料制备增加了困难。所以，存在相变的高熔点、易结晶的 BAS 玻璃陶瓷基复合材料的制备比低熔点玻璃和玻璃陶瓷（如 LAS）基复合材料的制备困难得多。

表 10.3-4 几种常见玻璃陶瓷基体的性能

基体种类	最高使用温度/℃	主晶相	密度/g·cm^{-3}	弹性模量/GPa
LAS	1 150	β-锂辉石	2.45	86
MAS	1 200	堇青石	2.45	110
BMAS	1 250	钡大隅石	2.70	—
BAS	1 450～1 700	钡长石	3.39	—

（2）C/BAS 玻璃陶瓷基复合材料

钡长石（BAS）是一种很有潜力的高温陶瓷基复合材料的基体，由于其熔点高（1 760℃），采用传统的熔融法制备存在一系列困难。Tredway、Debsikdar、杨觉明等已分别提出三种 Sol－Gel 工艺来低温合成 BAS 玻璃粉体，但是都存在成本高、工艺复杂或者不易控制等主要问题。成本高主要因为醇盐原料和醇溶剂比较昂贵；工艺复杂或者不易控制主要因为各种醇盐水解速度不一致，在水解过程中，极易产生沉淀。所以，降低成本、简化并稳定工艺是 Sol－Gel 法制备 BAS 玻璃粉体的主要发展方向。

根据 Sol－Gel 工艺新构思，利用改型醇盐/有机盐法可成功地合成 BAS 凝胶。改型醇盐/有机盐法的合成工艺如图 10.3-10 所示。由于醋酸钡不溶于醇，所以醋酸钡水溶液中水量应足够多。和醇盐法相比，改型醇盐/有机盐法因为用价格低廉的醋酸钡代替了价格昂贵的钡醇盐，使 BAS 的制备成本降低约 50%。

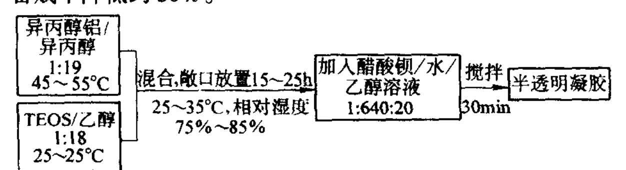


图 10.3-10 改型醇盐/有机盐法合成 BAS 凝胶工艺流程图

（3）基体成分对 C/BAS 复合材料力学性能的影响

在相同热压烧结条件和纤维体积含量情况下，A、B、C、D 四种基体成分对材料力学性能的影响规律如表 10.3-5 所示。B、C、D 三种基体的复合材料力学性能无明显差别；而 A 基体复合材料的强度和韧性较低。这是因为 B、C、D 三种基体的主晶相都是单斜 BAS，而 A 基体的主晶相为六方 BAS。由于六方 BAS 与碳纤维的线胀系数相差较大，所以 A 基复合材料的基体受到的拉应力较大，甚至在纤维分布不均匀的情况下材料出现裂纹。基体受到应力，使基体强度下降，在复合材料断裂过程中基体很容易首先断裂而失去传递载荷的能力，所以复合材料强度较低。

图 10.3-11 和图 10.3-12 分别是 A 基体和 C 基体复合材料的断口照片，比较两图可以发现，A 基复合材料断裂时因基体强度低，导致大量基体断裂成碎屑。由此可以得出，基体主晶相或纤维/基体热匹配情况影响复合材料性能，在基体主晶相或纤维/基体热匹配情况基本相同的条件下，单斜相形核剂种类及数量在本实验范围内，对复合材料性能无明显影响。这与向基体中加入变价元素的结果很不相同。向硅硼玻璃或 LAS 中加入少量变价元素氧化物如 Nb_2O_5 或 Mo_2O 后，这些氧化物与碳纤维反应生成相应的碳化物（NbC 或 Mo_2C），显著提高了界面结合强度，影响了复合材料的强韧性，这些氧化物加入量越大，对材料性能影响越明显。C_f/LAS 的 TEM 观察，也没有发现含锂的界面反应产物。由此可见，C_f/BAS 复合材料基体成分对材料性能的影响主要是通过对纤维/基体热匹配性的影响而起作用，锂（单斜相形核剂的元素）和碳纤维之间可能不存在显著的化学作用。

（4）纤维体积分数对 C_f/BAS 复合材料力学性能的影响

纤维是从两个方面影响材料力学性能的，一是纤维起着承担载荷的作用，所以纤维体积分数越高，复合材料强度、韧性越高；二是纤维阻碍材料的致密，纤维体积分数过高，复合材料致密困难，强度反而降低。

图 10.3-13 和图 10.3-14 是根据表 10.3-5 绘制的 C 基体复合材料强度和断裂韧性与纤维体积分数的关系曲线，其中图 10.3-13 中的直线是根据混合法则计算结果绘制的。从图 10.3-13 和图 10.3-14 看出，强度和韧性与纤维体积分数的关系有类似趋势，即强度和韧性的最大值均出现在 V_f 为

35%～40%范围内，在 $V_f<35\%$ 时，强韧性随 V_f 的提高而增大，当 $V_f>40\%$ 时，强韧性随 V_f 的提高反而减小。$V_f>40\%$ 后，强韧性降低与材料致密度下降有关。

表 10.3-5　基体相组成对 C/BAS 复合材料力学性能的影响

基体	相组成				CTE /$10^{-6}K^{-1}$	强度 /MPa	断裂韧性 /$MPa\cdot m^{1/2}$	气孔率 /%
	单斜 BAS	六方 BAS	β-锂辉石	莫来石				
A	无	70～80	无	10～15	10～15	730	20.7	8.8
B	70～80	无	5～10	无	15～20	870	23.1	3.0
C	70～80	无	10～15	无	10～15	807	19.3	4.5
D	70～80	无	5～10	5～10	5～10	815	20.3	9.7

注：热压烧结工艺为 1 370℃×30 min×7 MPa，纤维体积含量35%。

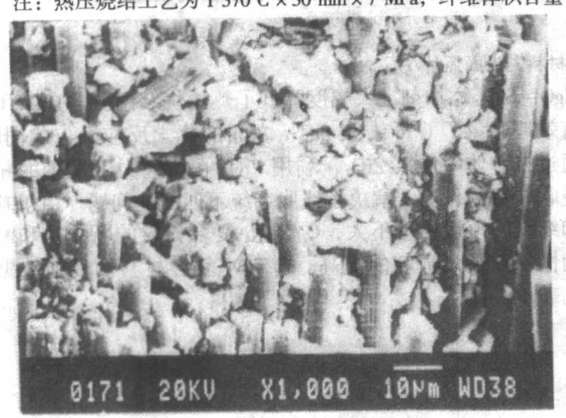


图 10.3-11　六方相 A 基体复合材料断口

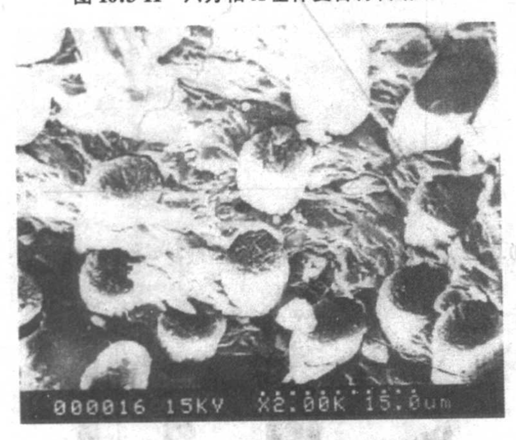


图 10.3-12　单斜相 C 基体复合材料断口

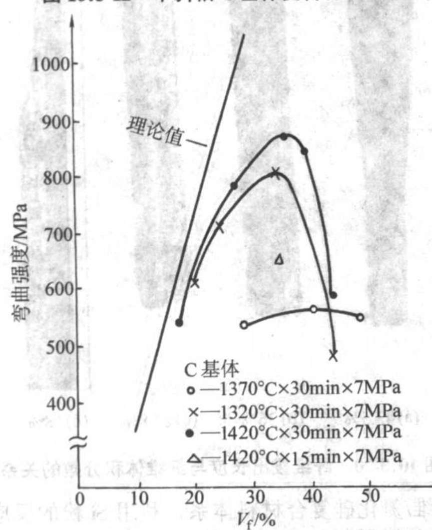


图 10.3-13　C_f/BAS 复合材料弯曲强度与纤维体积分数的关系

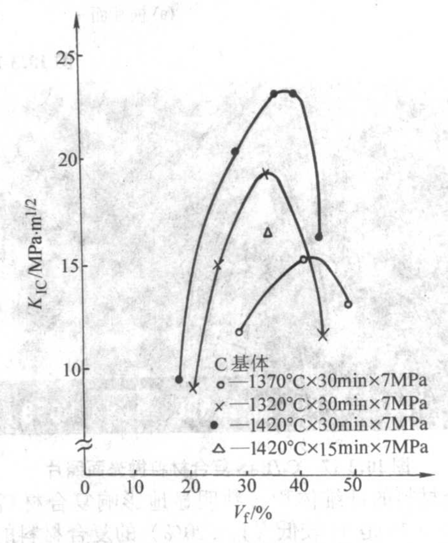


图 10.3-14　C_f/BAS 复合材料断裂韧性与纤维体积分数的关系

图 10.3-15 是开气孔率与纤维体积分数的关系曲线，从图 10.3-15 可以看到，当 $V_f>40\%$ 后，气孔率随 V_f 提高显著升高。如果纤维体积分数过高（例如 $V_f>40\%$），一方面纤维对基体致密的阻碍作用增大，另一方面纤维单丝之间的间隙减小，基体难向其中填充。图 10.3-16 是表 10.3-5 中的显微照片，其中 $V_f=43.5\%$。从照片中可以看到有许多纤维间隙没有被基体填充完好；相反，如果 V_f 较低，则填充效果好得多（如图 10.3-17）。纤维间隙没有被基体填充的纤维在复合材料断裂过程中起不到承载作用，反而成为缺陷，所以复合材料强度较低。但这样的材料的断裂韧性，比强度相同、而 V_f 较低的材料的韧性高得多，例如图 10.3-20，V_f 分别为18%到43.5%，强度相差不大，但韧性却差别很大。这是因为 V_f 不同，材料的断裂方式不同。

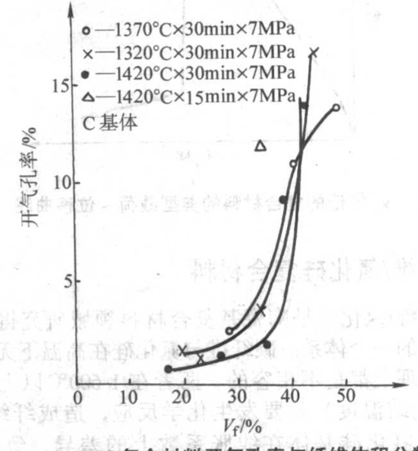
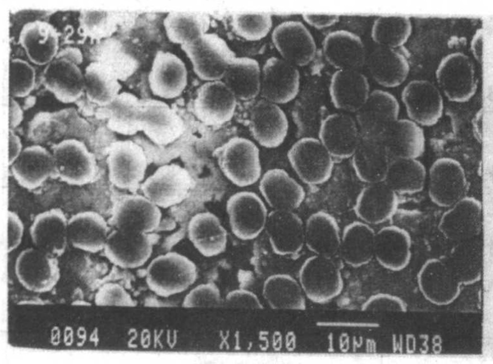


图 10.3-15　C_f/BAS 复合材料开气孔率与纤维体积分数的关系

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET



(a) 横断面　　(b) 纵断面

图 10.3-16　C_f/BAS 复合材料抛光面照片

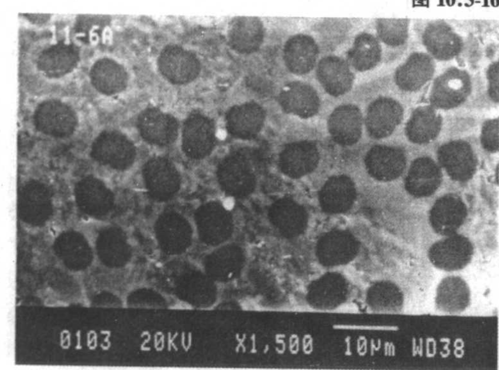


图 10.3-17　C_f/BAS 复合材料抛光面照片

复合材料的纤维体积分数明显地影响复合材料断裂方式。图 10.3-18 是 V_f 较低（$V_f < 20\%$）的复合材料的典型载荷－位移曲线，图 10.3-19 是 V_f 较高（$V_f > 25\%$）的复合材料的典型载荷－位移曲线。比较图 10.3-18 和图 10.3-19 看出，V_f 较低时，当载荷达到最大值后，突然下降；而 V_f 较高时，载荷呈锯齿状缓慢下降。前者纤维拔出较短，断裂韧性低；后者纤维拔出较长，断裂韧性较高。图 10.3-20 是 V_f 不同的复合材料断口的照片，从图 10.3-20 看到，随着 V_f 的增高，纤维拔出长度明显增加。图 10.3-21 是 $V_f = 36\%$ 的 C_f/BAS 断口的 SEM 照片。由此可见，纤维有效地阻止了裂纹的失稳扩展，提高了材料的断裂韧性。

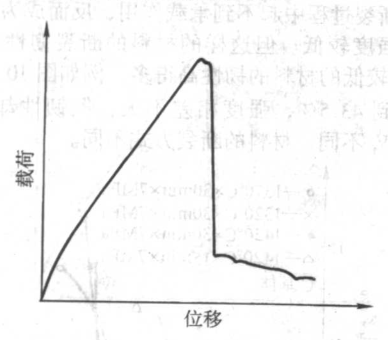


图 10.3-18　V_f 较低的复合材料的典型载荷－位移曲线（$V_f < 20\%$）

6.3　纤维/氮化硅复合材料

碳纤维/氮化硅是陶瓷基复合材料领域研究得很早，并且很成功的一个体系。碳纤维与氮化硅在高温下无论是化学上还是物理上都是不相容的。两者在 1 600℃以上（远低于 Si_3N_4 的烧结温度）就要发生化学反应，造成纤维的损伤。碳纤维和氮化硅基体在线胀系数上的差异，致使复合后 Si_3N_4 基体中出现严重的热裂纹。通过在 Si_3N_4 中加入 Li_2O－MgO－SiO_2 添加剂，大幅度降低了热压烧结温度（1 450℃），有效地避免了 C 纤维和 Si_3N_4 之间的化学反应。与此同时，通过在基体中加入 ZrO_2，利用 ZrO_2 在张应力下发生的相变吸收能量的作用，解决了线胀系统下匹配的问题。由于基体和纤维的模量相差不大，C_f/Si_3N_4 复合材料的断裂功和断裂韧性得到了大幅度的提高。C_f/SiO_2 复合材料的性能数据详见表 10.3-6。

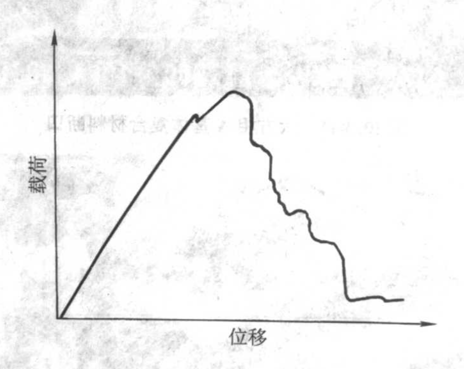
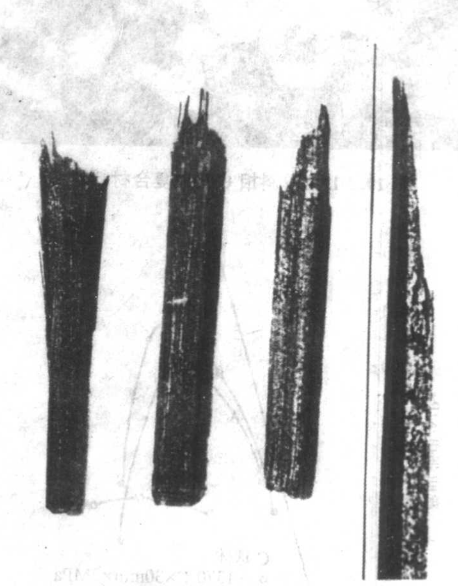


图 10.3-19　V_f 较高的复合材料的典型载荷－位移曲线（$V_f > 25\%$）



(a) 43.5%　(b) 36%　(c) 27.8%　(d) 18%

图 10.3-20　纤维拔出长度与纤维体积分数的关系

在纤维/氮化硅复合材料体系，利用 Si 粉的反应烧结方法在 1 450℃以下制备 Si_3N_4 基体也得到了深入研究，如 BN/RBSN 和 SCS－6/RBSN 等。

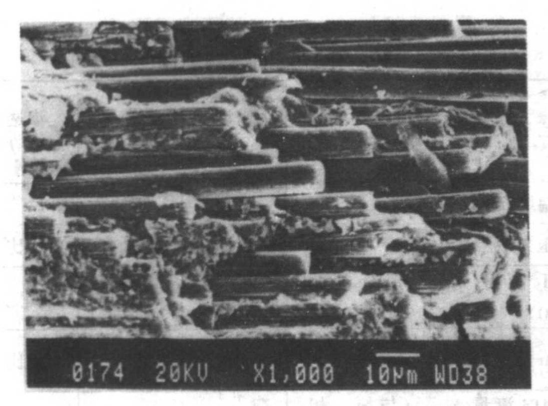


图 10.3-21　C_f/BAS 复合材料断口

表 10.3-6　C 纤维/氮化硅复合材料性能

性能	SMZ - Si_3N_4	C 纤维/SMZ - Si_3N_4
密度/g·cm^{-3}	3.44	2.7
纤维含量（体积分数）/%		30
抗弯强度/MPa	473 ± 30	454 ± 42
弹性模量/GPa	247 ± 16	188 ± 18
断裂功/J·m^{-2}	19.3 ± 0.2	4 770 ± 770
断裂韧性 K_{IC}/MPa·m$^{1/2}$	3.7 ± 0.7	15.6 ± 1.2
线胀系数（室温 ~ 1 000℃）/10^{-6} K^{-1}	4.62	2.51

6.4　纤维/碳化硅陶瓷基复合材料

陶瓷材料具有耐高温、低密度、高比强、高比模、抗氧化和耐腐蚀等优异性能，使其成为接替金属的新一代高温结构材料，但是其脆性大和可靠性差等致命弱点又阻碍其实用化，因而发展了多种增韧途径。其中，连续纤维增韧陶瓷基复合材料（CFRCMC，简称 CMC）更引人注目，它可以具有类似金属的断裂行为，对裂纹不敏感，没有灾难性损毁。20 世纪 70 年代初期法国 Bordeaux 大学 Naslain 教授发明了 CVI 法制造连续纤维增韧碳化硅陶瓷基复合材料（CFRCMC - SiC，简称 CMC - SiC），现已发展成为制造连续纤维增韧碳化硅陶瓷基复合材料的商业化技术，而后美国购买了法国专利。

CMC - SiC 的密度为 2 ~ 2.5 g·cm^{-3}，仅为高温合金和铌合金的 1/3 ~ 1/4，钨合金的 1/9 ~ 1/10。CMC - SiC 主要包括碳纤维增韧碳化硅（C/SiC）和碳化硅纤维增韧碳化硅（SiC/SiC）两种，由于碳纤维价格便宜且容易获得，因而 C/SiC 成为 SiC 陶瓷基复合材料研究、考核与应用的首选。CMC - SiC 的应用可覆盖瞬时寿命（数十秒 ~ 数百秒）、有限寿命（数十分钟 ~ 数十小时）和长寿命（数百小时 ~ 上千小时）三类服役环境的需求。C/SiC 用于瞬时寿命的固体火箭发动机的使用温度可达 2 800 ~ 3 000℃；用于有限寿命的液体火箭发动机的使用温度可达 2 000 ~ 2 200℃；C/SiC 用于长寿命航空发动机的使用温度为 1 650℃，SiC/SiC 为 1 450℃，提高 SiC 纤维的使用温度是使 SiC/SiC 用于 1 650℃的关键。由于 C/SiC 的抗氧化性能较 SiC/SiC 差，国际普遍认为，航空发动机热端部件最终获得应用的是 SiC/SiC。在 3 000℃以下，C/SiC 的抗氧化和抗烧蚀性能优于 C/C，而制造成本远低于 C/C，因而比 C/C 更具竞争力；3 000℃以上，目前只能使用 C/C 了。

高性能动力是发展先进航空和航天器的基础。航空发动机的推重比（推力与重量之比）和火箭发动机的冲质比（冲力与质量之比）是其性能水平的标志。提高航空发动机的推重比和火箭发动机的冲质比是改善先进航空和航天器性能的必经之路，这些都要求不断降低发动机的结构重量和提高发动机构件的耐温能力。因此，发展耐高温、低密度的新型超高温复合材料来接替高温合金和难熔金属材料，成为发展高性能发动机的关键和基础。国际普遍认为，CMC - SiC 是发动机高温结构材料的技术制高点之一，可反映一个国家先进武器装备的设计和制造能力。由于其技术难度大、耗资大，目前只有法国、美国等少数国家掌握了连续纤维增韧碳化硅陶瓷基复合材料的产业化技术。

高推重比航空发动机用高温长寿命 CMC - SiC 正在向实用化发展，已在多种军、民用型号发动机的中等载荷静止件上演示验证成功（见表 10.3-7），推重比 9 ~ 10 级发动机成为 CMC - SiC 的演示验证平台。美国高性能涡轮发动机综合计划（IHPTET）主要研制推重比 15 ~ 20 的发动机，经过 10 年努力已完成核心机和验证机。当推重比为 15 ~ 20 时，涡轮前进口温度高达 1 980 ~ 2 080℃，与之相适应，发动机的平均级压比也由 1.44 提高到 1.85，这意味着发动机构件要在更高的温度和压力下工作。由于发动机的重量反比于推重比，在不增加推力的情况下，若重量降低 50%，可使推重比提高一倍。在"IHPTET"第二阶段计划（1991 ~ 2000 年）中，试验了大量 CMC - SiC 构件，如整体燃烧室、整体导向器、整体涡轮、导向叶片、涡轮间过渡机匣、尾喷管等；在第三阶段计划中，将重点试验整体燃烧室和整体涡轮等。

我国高推重比航空发动机的研制对陶瓷基复合材料也提出了需求，CMC - SiC 燃烧室浮壁模拟件和尾喷管调节片构件已分别在相关的发动机试验台和发动机上进行了成功的验证。

表 10.3-7　CMC - SiC 在航空发动机上的演示验证情况

飞机型号/发动机型号	推重比	应用部位和效果
F22/F119（美）	10	矢量喷管采用 CMC - SiC（内壁板）和钛合金（外壁板）的复合结构代替高温合金，有效减重，解决了飞机重心后移问题
EF2000/EJ200（欧）	10	CMC - SiC 燃烧室、火焰稳定器和尾喷管调节片分别通过了军用发动机试验台、军用验证发动机的严格审定，证明在高温高压燃气下未受损伤
阵风/M88 - Ⅲ（法）	9 ~ 10	CMC - SiC 作尾喷管调节片试验成功
F118F/F414（美）	9 ~ 10	成功应用了 CMC - SiC 燃烧室
B777/Trend（遄达）800（美/英）	民用	CMC - SiC 作扇形涡轮外环试验成功，表明大幅度节省冷却气量、提高工作温度、降低结构重量并提高使用寿命

先进火箭发动机需要瞬时寿命和有限寿命的陶瓷基复合材料。发达国家在 20 世纪 80 年代开始探索使用 C/SiC 代替高密度的金属铌作卫星用姿控、轨控液体火箭发动机的燃烧室喷管，近年来陆续进行了地面试车，并进入实用阶段。使用 C/SiC 燃烧室喷管已经成为高性能火箭发动机性能水平的标志，可以降低燃烧室喷管结构质量数倍，并大量节省推进剂，从而提高冲质比，增加卫星的有效载荷和延长在空间的工作寿命，还可避免冷却用燃料排放对环境的污染。

CMC - SiC 被认为是继 C/C 之后发展的又一新型战略性

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

材料，不仅可大幅度提高现有武器装备性能，而且成为发展未来先进武器装备的关键高温结构材料，因此发达国家都在竞相发展。此外，CMC－SiC 在核聚变能源、高速刹车、燃气轮机的高温热端部件、高温气体过滤和热交换器等方面都有广泛应用前景。

（1）密度对 CVI－CMC－SiC 性能的影响

CVI 工艺参数的优化目标是提高致密度、致密化速度和密度均匀性，而致密度是 CMC－SiC 性能的决定性影响因素。表 10.3-8 是密度对 C/SiC 性能的影响，图 10.3-22 是密度对 C/SiC 断裂应力位移曲线的影响。可以看出，致密度增加，材料的弯曲强度、断裂韧性和断裂功均有明显增加；致密度增加，基体与纤维之间的载荷传递效果提高，纤维的增韧补强作用得以充分发挥；致密度增加，复合材料应力－位移中线弹性阶段的斜率增大，弹性模量增加。低致密度的复合材料断裂以纤维束拔出为主，应力－位移曲线表现为经过最大载荷后载荷下降很快；当致密度高时，基体与纤维之间的载荷传递效果好，以纤维单丝拔出为主，纤维的拔出阻力大，复合材料的强度高，经最大载荷后载荷下降慢，此时增韧效果好。

表 10.3-8　复合材料密度对 CVI－C/SiC 复合材料性能的影响

编号	A	B	C
密度/$g\cdot cm^{-3}$	1.60	1.74	2.05
弯曲强度/MPa	253	342	459
断裂韧性/$MPa\cdot m^{1/2}$	8.3	14.7	20.0
断裂功/$J\cdot m^{-2}$	1 983	5 142	25 170

注：界面相厚度：0.20 μm。

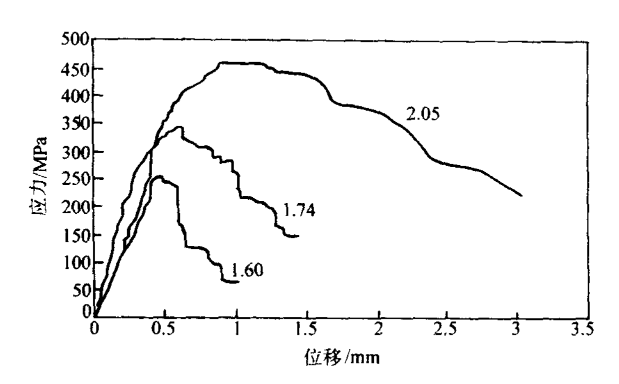


图 10.3-22　不同密度 CVI－CMC－SiC 的应力－位移曲线

（2）工艺因素对 CVI－CMC 性能的影响

CVI 过程中，H_2 的流量与 MTS（一甲基三氯硅烷）的流量之比大于 10（$\eta_{H_2}/\eta_{MTS}>10$）是获得化学计量 SiC 基体的必要条件。工艺因素对 CVI 过程的影响趋势见表 10.3-9。实际上，工艺因素对 CVI 过程的影响非常复杂而且存在着强烈的交互作用。为了最大限度地提高致密度、致密化速度和渗透率，必须对工艺参数进行优化设计。优化设计不仅要考虑因纤维预制体中存在多种孔隙导致致密化过程目标具有阶段性，而且 CVI 工艺参数与设备的尺寸、形状和试件大小、形状有关。因此，根据上述情况发展 CVI 过程计算机模拟优化十分必要。

（3）非工艺因素对 CVI－CMC－SiC 的影响

非工艺因素，包括物理场和化学场。研究发现，非工艺因素甚至比工艺因素对 CVI－CMC－SiC 性能的影响更大。

表 10.3-9　工艺参数对 CVI－CMC－SiC 致密化过程的影响规律

工艺参数 \ 致密化参数	密度 ρ	致密化速度 v	渗透率 I
温度 T	反比	正比	反比
压力 p	反比	正比	反比
H_2 流量 η_{H_2}（$\eta_{H_2}/\eta_{MTS}>10$）	反比	正比	反比
Ar 流量 η_{Ar}（与 p 相关）	反比	正比	反比
MTS 流量 η_{MTS}（与 η_{H_2} 相关）	反比	正比	反比

1）物理场的影响　图 10.3-23 是物理场对 C/SiC 的致密化速度和致密度的影响，图 10.3-24 是物理场对 C/SiC 断裂应力位移的影响。可以看出：非正常物理场严重阻碍了 SiC 向纤维预制体内部孔隙中的渗透沉积，降低了 C/SiC 的致密化速度，使 C/SiC 致密度低和孔隙率高，因而断裂应变很小，断裂功很低。

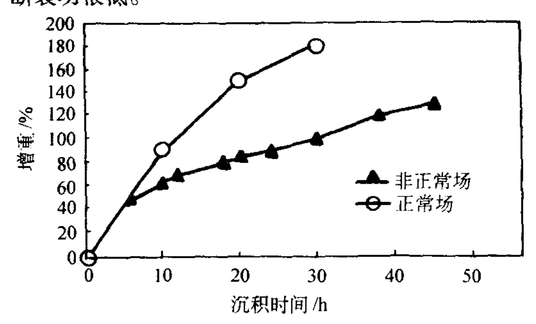


图 10.3-23　物理场对 CVI 过程中 C/SiC 致密化速度的影响

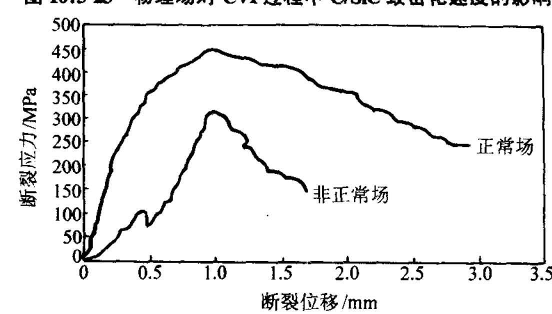
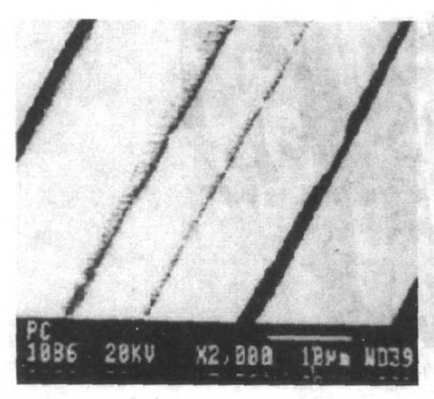


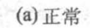
图 10.3-24　物理场对 C/SiC 断裂应力位移曲线的影响

2）化学场的影响　表 10.3-10 是两种不同化学场条件下碳纤维结构、性能和重量的变化。不合理化学场在纤维表面产生轴向裂纹，导致纤维严重损伤，这种损伤发生在活性部位，而不是均匀发生纤维表面。图 10.3-25 是化学场对 PyC 界面层形貌的影响。在不合理化学场条件下沉积的 PyC 界面层不致密、不均匀且表面粗糙，不能满足界面脱黏的功能要求。纤维损伤和界面层结构变化使 C/SiC 强度降低，韧性变差。因此，化学场是影响 C/SiC 性能的最重要因素，也是 CVI 过程的控制因素。

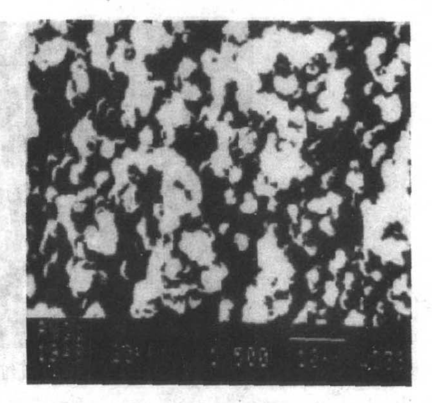
表 10.3-10　两种化学场下处理碳纤维的结果对比

化学场	重量损失/%	性能和结构
A	1.77	表面光滑，柔韧性好，强度高
B	3.96	轴向有裂纹，易折断，强度低





(a) 正常



(b) 非正常

图 10.3-25　化学场对 PyC 界面层形貌的影响

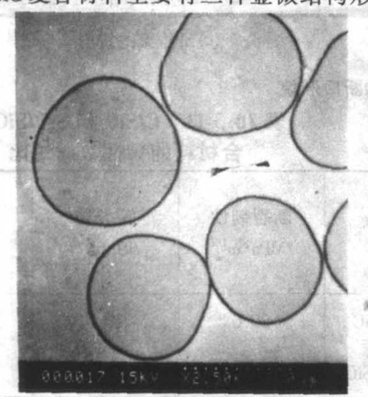
6.5　CVI－CMC－SiC 的性能特征

（1）复合材料的微观结构与强度

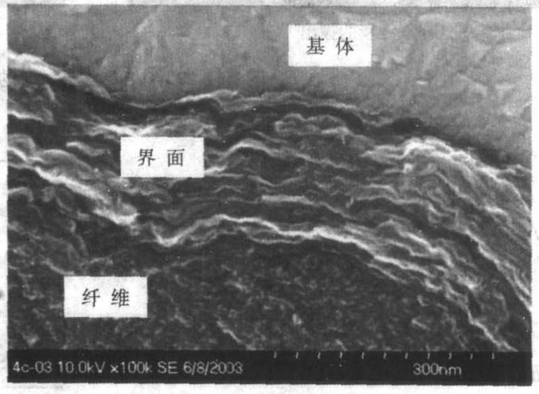
经过 CVI 致密化后，三维 C/SiC 和 SiC/SiC 复合材料的密度分别达到 2.1g/cm^3 和 2.5g/cm^3。在化学气相浸渗过程中，由于纤维/纤维、纤维束/纤维束之间的孔隙存在中间大、两头小的瓶颈效应，因此材料内部总是存在一定量的残留孔隙。在每根纤维单丝的表面均匀覆盖一层热解碳界面层，界面层的厚度为 0.2 μm（图 10.3-26）。

C/SiC 和 SiC/SiC 复合材料主要有三种显微结构形单元，前者分别是碳纤维、PyC 界面层和 CVI SiC 基体（图 10.3-26b），后者分别是碳化硅纤维、PyC 界面层和 CVI SiC 基体（图 10.3-26a），其中 PyC 界面层对 C/SiC 和 SiC/SiC 的力学性能至关重要。由图看出，两种材料的 PyC 界面层厚度约为 0.2 μm 左右，而且均匀而光滑。

由于 PyC 界面层实现了纤维与基体的适当弱结合，承载过程中基体主裂纹沿界面扩展，使纤维断裂后出现脱黏和拔出。大量纤维的脱黏和拔出延缓了裂纹扩展，使 CVI－CMC－SiC具有很高的断裂功和较高的断裂应变。纤维的拔出表现为纤维丝拔出和纤维束拔出两种，见图 10.3-27。



(a) CVI－CM－SiC



(b)

图 10.3-26　CVI－CM－SiC 复合材料界面层的显微结构

CVI－CMC－SiC 的界面结合强度与界面层的材料、结构与厚度有关，而界面结合强度直接影响 CVI－CMC－SiC 的性能。界面结合强度越高，CVI－CMC－SiC 的强度越高，但韧性越差。反之则强度越低，韧性越高。因此，合理控制界面结合强度是实现同时增韧补强的关键。

三维 C/SiC 和 SiC/SiC 复合材料在断裂过程中表现出相同的断裂行为和规律：断裂过程可明显划分为线性和非线性两个阶段，当应力达到最大值后缓慢降低，表现出类似金属材料非灾难性的断裂特征。图 10.3-28 为复合材料的典型断裂特征曲线。

在断口形貌上（图 10.3-27），可以看出在断裂过程中存在纤维的拔出、纤维簇的拔出和纤维束的拔出。显然，热解碳界面层的存在，能保证 SiC 基体和纤维之间适当的界面结合强度，有效传递载荷和缓解纤维和基体之间的应力集中，保证在断裂过程中纤维的拔出。从宏观尺度上分析，复合材料内部残留孔隙的存在使得纤维束/纤维束之间呈弱界面结合，在断裂过程中存在纤维束的拔出现象。纤维和纤维束的同时拔出现象，是三维编织体复合材料的显著断裂特征。

（2）复合材料的韧性

在断裂韧性测试过程中，复合材料的应力－位移断裂曲线与弯曲强度的类似（图 10.3-29）。同时，利用图 10.3-29 的弯曲应力－位移曲线对复合材料的断裂功（W）进行了计算。单位面积的断裂功 W 计算关系式为：

$$W=\frac{A_c}{BH} \tag{10.3-2}$$

式中，A_c 为断裂曲线的特征面积，N·m，由应力－位移曲线上当应力下降 10% 时曲线所围成（图 10.3-29 中阴影部分）；B 和 H 分别为试样的厚度和高度，mm。

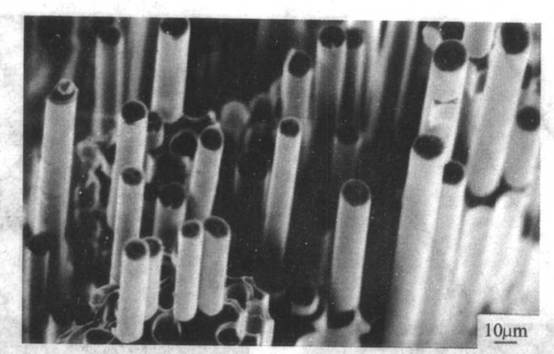
采用 Charpy 无缺口冲击实验，计算复合材料的冲击韧性 α_k：

$$\alpha_k=\frac{\Delta W}{BH} \tag{10.3-3}$$

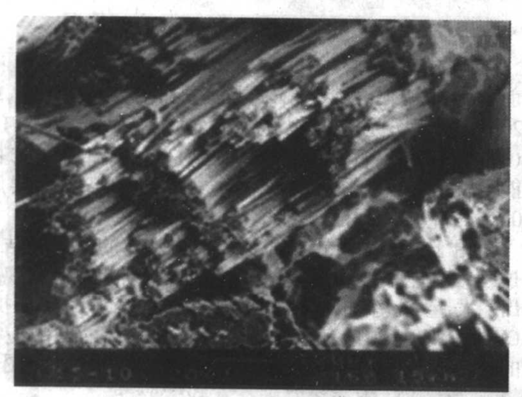
式中，ΔW 为冲击过程中材料所吸收的能量，J。

从表 10.3-11 结果可以看出，C/SiC 和 SiC/SiC 复合材料的 K_{IC} 值比 SiC 陶瓷的高 1 个数量级（3～5 MPa·m$^{1/2}$），断裂功分别是 SiC 层状仿生复合材料（4.6 kJ·m^{-2}）的 2 倍和 6 倍，冲击韧性为高温合金的冲击韧性（80～160 kJ·m^{-2}）的 1/4～2/3。值得指出的是，三维 C/SiC 复合材料在冲击 Charpy 实验后仍然连为一体（图 10.3-30a），而铸铁类韧性较低的金属材料在冲击实验后都会断裂成两部分。此外，这两种陶瓷基复合材料能承受直径为 ϕ3 mm 钢钉的猛烈砸入，而不会造成周边材料的劈裂和损伤（图 10.3-30b），充分证实三维连续纤维增韧 SiC 编织体复合材料具有十分优异的韧性。

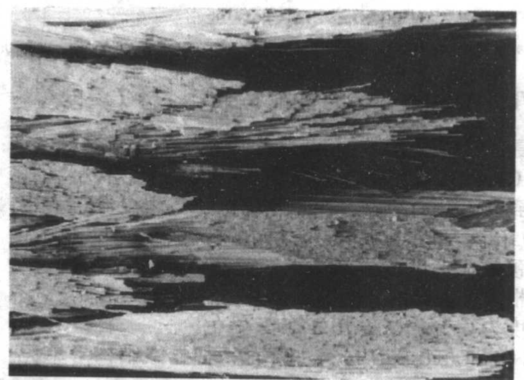
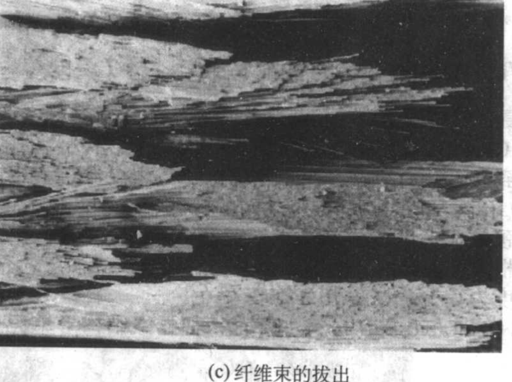
蓝天CAD论坛
CNCAD.NET



(a) 纤维的拔出



(b) 纤维簇的拔出

(c) 纤维束的拔出

图 10.3-27 C/SiC 复合材料的断口形貌

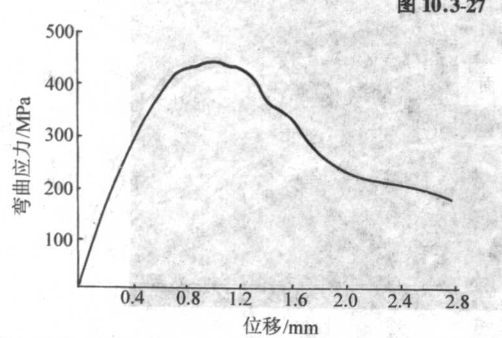
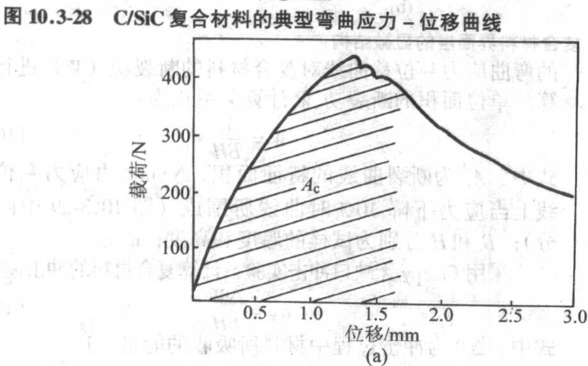


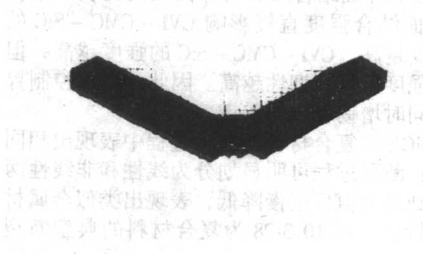
图 10.3-28 C/SiC 复合材料的典型弯曲应力－位移曲线

表 10.3-11 C/SiC 和 SiC/SiC 复合材料的韧性数据对比

材 料	断裂韧性 /MPa·m$^{1/2}$	断裂功 /kJ·m^{-2}	冲击韧性 /kJ·m^{-2}
C/SiC	20.0	10.0	61.5
SiC/SiC	41.5	28.1	36.0



(a)



(b)

图 10.3-29 有缺口 SiC/SiC 复合材料的弯曲应力－位移曲线

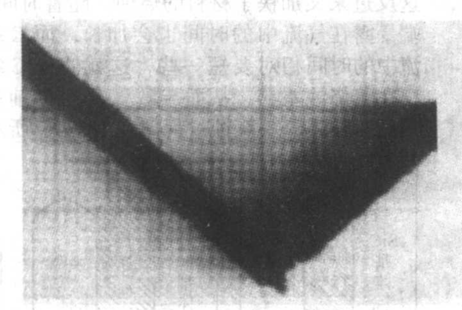
由于连续纤维增韧碳化硅复合材料在断裂过程中表现出明显的非线性行为，因此不能采用传统均质材料线弹性力学的有关理论来表征复合材料的韧性。并且从当前实验结果可以看出，C/SiC 和 SiC/SiC 复合材料的断裂韧性、断裂功和冲击韧性之间没有很好的对应规律，如何合理地表征复合材料的断裂韧性，仍然需要深入研究。

(3) 氧化特征

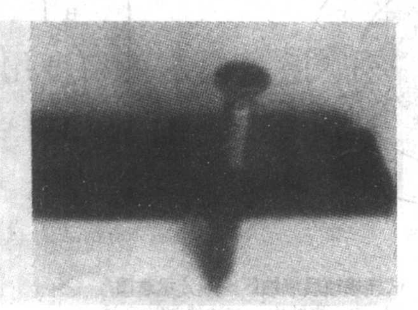
图 10.3-31 是在不同温度下氧化 5 h 后 C/SiC 复合材料和有涂层 C/SiC 的氧化特征曲线。可以看出，由于碳纤维与 SiC 基体热膨胀失配引起的基体裂纹，使 C/SiC 在 700℃左右的低温下更容易氧化，因而 C/SiC 的氧化对温度梯度非常敏感。图 10.3-32 是氧化 20 h 后温度梯度对 C/SiC 抗氧化性的影响。图 10.3-32 表明，采用陶瓷涂层虽然可以改善 C/SiC 高温防氧化性能，但不能有效提高低温抗氧化性能；采用玻璃封填虽然可以提高低温抗氧化性能，但恶化了高温抗氧化性能。采用玻璃封填和陶瓷涂层相结合的方法，可以大幅度

降低 C/SiC 抗氧化性能对温度梯度的敏感性，实现全温度范围的防氧化。

图 10.3-33 对比了 C/SiC 和 SiC/SiC 复合材料抗氧化性，由于 SiC 纤维与 SiC 基体具有良好的热膨胀匹配，SiC/SiC 对温度梯度不敏感，比 C/SiC 具有更为优异的抗氧化性能，特别是在燃气环境下。但由于 SiC/SiC 的界面层也是 PyC，因此长寿命 SiC/SiC 仍然需要防氧化涂层。



(a) C/SiC 冲击实验后的形貌



(b) ϕ3mm 钢钉的砸入

图 10.3-30　复合材料的抗冲击破坏性能

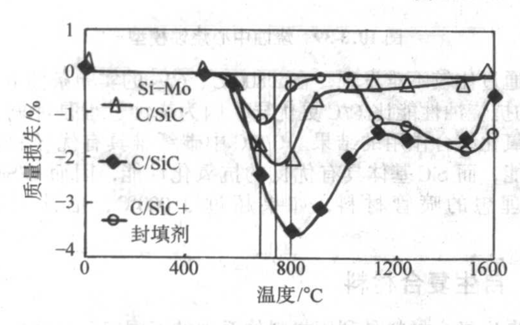


图 10.3-31　在不同温度下氧化 5 h 后 C/SiC 复合材料的氧化特征曲线

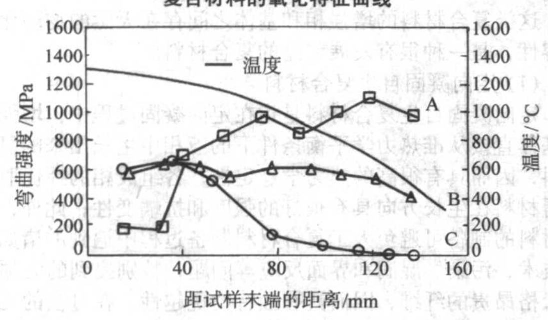


图 10.3-32　氧化 20 h 后温度梯度对 C/SiC 抗氧化性的影响

A—C/SiC + Sealent；B—C/SiC + Si – Zr + Sealent；C—C/SiC + Si – Zr

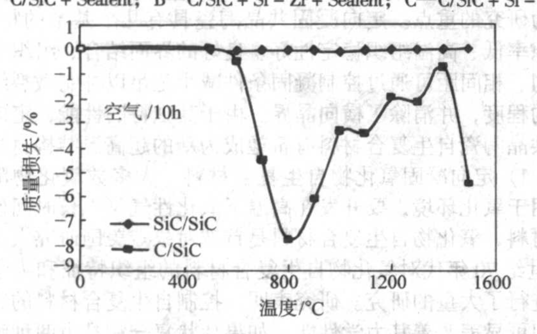


图 10.3-33　C/SiC 和 SiC/SiC 复合材料抗氧化性的比较

(4) 抗热震性

图 10.3-34 是燃气下 100～1 300℃热震循环次数对 C/SiC 强度的影响。可以看出，热震 100 次后 C/SiC 的强度下降不明显，而且强度下降主要发生在热震 50 次以前。表明 C/SiC 具有非常优异的抗热震疲劳性能，这从根本上改变了陶瓷材料抗热震性能差的弱点。

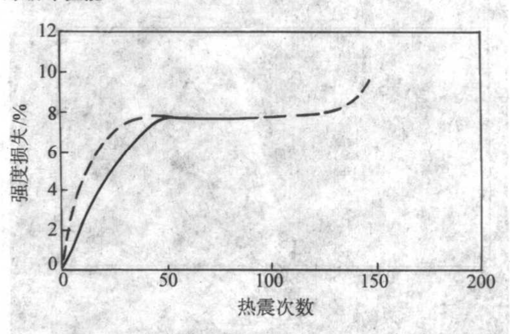


图 10.3-34　燃气下 100～1 300℃热震次数对 C/SiC 强度损失的影响

(5) 抗烧蚀性

图 10.3-35 给出了在五种不同试验条件下，C/C 和 C/SiC 复合材料的线烧蚀率与热流密度的关系。从图中可以看出，随着热流密度的增大，C/C 和 C/SiC 复合材料的线烧蚀率均呈增大的趋势，且在相同的试验条件下，C/SiC 复合材料的烧蚀率均比 C/C 复合材料的烧蚀率要小。在试验所测的热流范围内，C/SiC 复合材料与 C/C 复合材料相比较，C/SiC 复合材料的线烧蚀率随热流密度的增加而增大的速率比 C/C 复合材料的线烧蚀率随热流密度的增加而增大的速率要小。

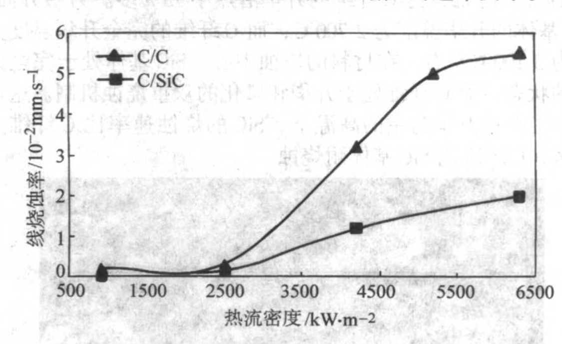


图 10.3-35　热流密度与线烧蚀率的关系

对烧蚀试验后 C/SiC 复合材料试样进行 SEM 观察，可见烧蚀后的材料表面可分为三个区域：烧蚀中心区 A、烧蚀中心与边缘过渡区 B、烧蚀边缘区 C。其区域划分示意图如图 10.3-36 所示。

材料的烧蚀中心区域 A 对应于火焰的中心，在 2D C/SiC 和 2.5D C/SiC 两种材料的烧蚀中心均可看到一个较大的烧蚀坑（见图 10.3-37），此处材料的烧蚀最为严重，这是由于在火焰中心处，材料的温度最高，高温、高速的燃气流剧烈冲

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

刷材料表面，材料的烧蚀中心处，是热物理和化学反应及燃气流机械冲刷综合作用的结果。

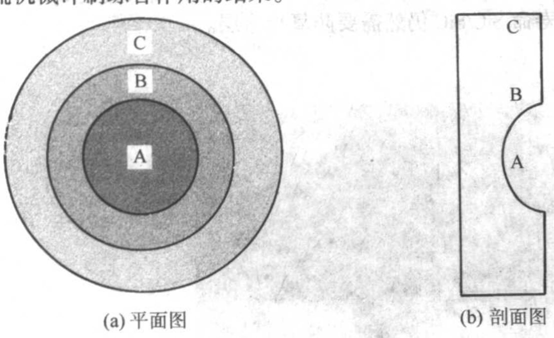


图 10.3-36　试样烧蚀后烧蚀区域划分示意图

A—烧蚀中心区域；B—烧蚀中心与边缘过渡区域；C—烧蚀边缘区域

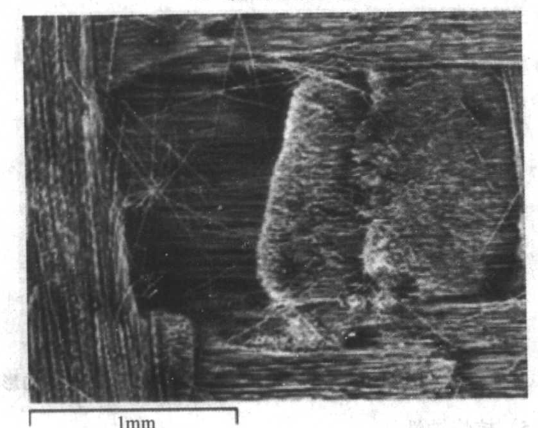


图 10.3-37　C/SiC 烧蚀中心显微形貌

在 C/SiC 复合材料的烧蚀中心，可以看到大量呈针状的纤维裸露在材料表面，而纤维间未见 SiC 基体（图 10.3-38）。即纤维呈现出“宏观钝化，微观尖化”现象。这是由于在火焰中心处，材料表面的温度最高、压力最大，SiC 基体在高温下发生大量的升华。从 C 纤维和 SiC 基体的升华潜热来看，C 纤维的升华潜热为 59 750 kJ/kg，SiC 基体的蒸发潜热为 19 825 kJ/kg，比 C 纤维的升华潜热小 75% 多。另一方面，SiC 基体的升华温度为 2 700℃，而 C 纤维的完全升华温度大约为 3 100℃左右。在材料的烧蚀中心，SiC 基体处于完全升华的状态，而 C 纤维处于升华和氧化的双重烧蚀机制。这也说明了在以升华为主的高温下，SiC 的烧蚀速率比 C 纤维大得多，C 纤维比 SiC 基体耐烧蚀。

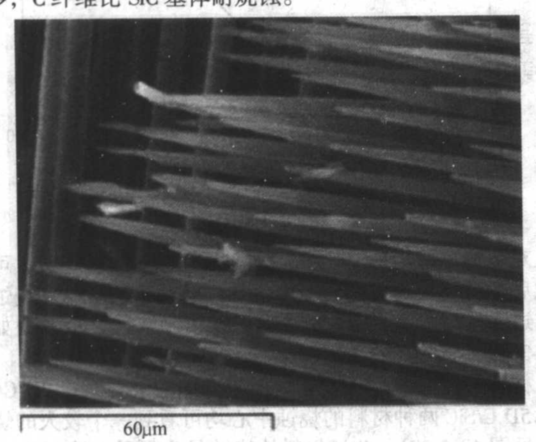


图 10.3-38　C/SiC 复合材料烧蚀中心纤维的显微形貌

在以升华烧蚀为主的烧蚀中心，由于 SiC 和 C 纤维烧蚀速率不同，SiC 基体的烧蚀速率大于 C 纤维的烧蚀速率，从而使得 C 纤维不断暴露在气流中，同时，暴露在气流中 C 纤维与 SiC 基体的界面处将形成涡流，热量将积聚在此处，这反过来又加快了材料的烧蚀，随着时间的推移，C 纤维前端暴露在气流中的时间也会加长，而 C 纤维后端暴露在气流中的时间相对要短一些，这就使得 C 纤维的前端和后端存在着烧蚀差异，从而导致 C 纤维的前端变细和变尖而后端相对较粗，其烧蚀过程如图 10.3-39 所示。

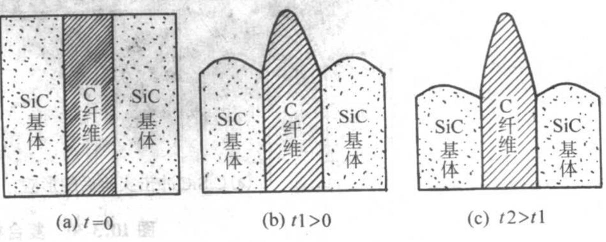


图 10.3-39　烧蚀中心烧蚀模型

通过比较不难发现，在 2 800℃、60 s 的实验条件下，C/SiC 的抗烧蚀性能比 C/C 更优异，因为烧蚀过程是冲刷、挥发与氧化综合作用的结果。C/SiC 中碳纤维具有优异的耐高温性能，而 SiC 基体具有优良的抗氧化性能，因而 C/SiC 是非常理想的喷管材料，如果超过 3 000℃，估计 C/C 会更好。

6.6　自生复合材料

自生复合材料是利用材料体系中的不同组元晶体生长的特点，在特定的烧结工艺条件下获得具有类似纤维状增强相，这类复合材料的增强相和基体之间存在天然的物理化学相容性，是一种很有发展前途的复合材料。

(1) 定向凝固自生复合材料

定向凝固自生复合材料是指在定向凝固过程中，增强相和基体直接从准热力学平衡条件下的液相中生长出来的复合材料，因而具有很高的热力学稳定性；各组成相的择优取向使得材料在生长方向具有很好的强度和抗蠕变性；此外，这种材料的制备可避免人工复合材料制备过程中遇到的诸如复合技术、污染、湿润和界面反应等问题，特别提到的无须使用价格昂贵的纤维，因而具有独特的优越性。在过去的几十年里，人们对其进行了广泛的研究，希望将其用于航空发动机涡轮叶片的制造。共晶陶瓷由于具有高熔点，高比强度而成为研究的重点。定向凝固共晶陶瓷具有几个基本的特征：孔隙率低、高温组织稳定性好、良好的界面结合、组织分布均匀、相间距可通过控制凝固条件减小至足以抑制微裂纹产生的程度，并消除了横向晶界。由于其独特的性能，定向凝固共晶陶瓷自生复合材料有希望成为新的超高温结构材料。

1) 定向凝固氧化物自生复合材料　大多数氧化物陶瓷适用于氧化环境，要开发在高温下氧化性气氛中长时间使用的材料，氧化物自生复合材料是首选对象。美国研究人员在 20 世纪 70 年代对氧化物自生复合材料的组织特征和力学性能进行了大量的研究。研究表明，控制自生复合材料的定向组织可显著改善其力学性能，如果片状复合相是由两种脆性材料组成，其断裂功可由片层界面裂纹的分解或转移而有所增加，在对 $3PbO\text{-}Nb_2O_5$ 共晶进行表面压痕实验时，可明显看到片层组织的裂纹偏转。研究还表明，$Al_2O_3\text{-}ZrO_2$（Y_2O_3）自生复合材料具有比多晶或单晶 Al_2O_3 高得多的断裂韧性。

在氧化物共晶材料中，相间距和强度无明显关系，例如，在 $MgO\text{-}MgAl_2O_4$、$ZrO_2\text{-}MgO$、$ZrO_2\text{-}CaZrO_3$ 共晶中，发现相间距几乎不影响速度，控制强度的组织参数是集群组织的大小、在

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

研究的凝固速度范围内，集群组织的大小基本不变，要考察相间距对强度的影响，必须考察无集群组织的试样。

在所研究的氧化物共晶体系中，Al_2O_3-YAG，Al_2O_3-ZrO_2（Y_2O_3）自生复合材料由于具有卓越的性能而备受重视。最近对 Al_2O_3-YAG（$Y_3Al_5O_{12}$）共晶体的初步研究表明：晶体生长技术制造的长柱状氧化铝沿 a 轴方向排列的自生复合材料，其室温弯曲强度为 373 MPa，在 1 585℃时为 265 MPa，在 1 650℃时仍达 200 MPa 左右。研究还表明，该复合材料还具有比单晶 YAG 和 Al_2O_3 高的断裂韧性，随着温度升高，其韧性基本保持不变，而不像单晶 Al_2O_3 随温度升高而韧性下降。美国 NASA Lewis 研究中心用激光加热区熔法制备了 Al_2O_3-YAG 自生复合纤维，在 1 400℃处理 2 h，拉伸强度降低 40%，达 13 GPa，处理 200 h 后，其拉伸强度仍达 11 GMPa。Al_2O_3-YAG 共晶温度为 1 826℃，两相间不存在固溶度，这对高温组织稳定性是一个有利因素。

Al_2O_3-ZrO_2（Y_2O_3）自生复合材料具有一些杰出的性能：高温强度不明显下降，良好的抗蠕变能力，较高的线胀系数，化学稳定性好。Hulse Batt 用高频区熔法对 Al_2O_3-ZrO_2（Y_2O_3）共晶进行了研究，控制 Al_2O_3 沿（0224）方向生长得到了良好的定向组织，其室温弯曲强度为 545 MPa，在1 575℃时弯曲强度仍达 524 MPa。最近，美国的研究人员用激光加热区熔法制备了 Al_2O_3-ZrO_2（Y_2O_3）共晶成分和非共晶成分的自生复合纤维，室温拉伸强度可达 2 GPa，在 1 560℃处理 24 h 其强度无明显下降，其弯曲强度也比 Hulse & Batt 所报道的数据要高。由此可见，氧化物自生复合材料作为在氧化性气氛条件下长期使用的部件是非常有希望的。

2）定向凝固非氧化物自生复合材料　碳化物和硼化物由于具有比氧化物更高的熔点和硬度而引起人们的兴趣，这些材料广泛应用于耐冲蚀磨损和高温结构件。但这些非氧化物的脆性问题仍制约着其广泛应用，因此人们一直寻求通过定向凝固的方法来提高其性能。

对 ZrCr-ZrB_2 共晶的定向凝固研究表明，用高频区熔法制备的自生复合材料的断裂韧性要比单一相高。在相间距为 $\lambda = 2.75 \sim 1.85\ \mu m$ 时，显微硬度符合 Hall-Petch 规律，断裂韧性随 λ 的减小而增大，在 $\lambda = 1.85\ \mu m$ 时达最大值，为 5.44 MPa.$m^{1/2}$，λ 小于 1.85 μm 时，显微硬度和断裂韧性随 λ 的减小而降低，这与实验中观察到的杂乱晶体取向有关。对 ZrC-TiB_2，TiC-TiB_2 自生复合材料的研究也表明其韧性都高于单一相。在定向凝固非氧化物自生复合材料中，最引人注目的是 LaB_6-ZrB_2 体系共晶自生复合材料。

（2）定向凝固 LaB_6-ZrB_2 的自生复合材料

硼化物为间隙相化合物，其原子配比范围通常为 M_5B-MB_{12}。大部分硼化物中包含有 M-M 金属键，B-B 共价键和 B-M 离子键，这表明硼化物既具有金属键的某些性质，又具有离子键和共价键高硬度和脆性的特点。表 10.3-12 列出了 LaB_6 和 ZrB_2 的基本性能。图 10.3-40 给出了 LaB_6-ZrB_2 的相图。

表 10.3-12　LaB_6 和 ZrB_2 的基本性能

	晶体结构	熔点 /℃	密度 /g·cm^{-3}	弹性模量/GPa	强度 /GPa	线胀系数 /$10^{-6}K^{-1}$	热导率 /W·(cm·K)$^{-1}$
LaB_6	简单立方	2 530	4.72	488	27.7	6.4	0.196 5
ZrB_2	六方	2 970	6.17	350	22.5	6.88	0.2 50 8

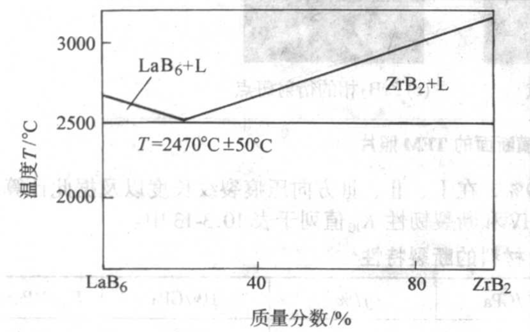
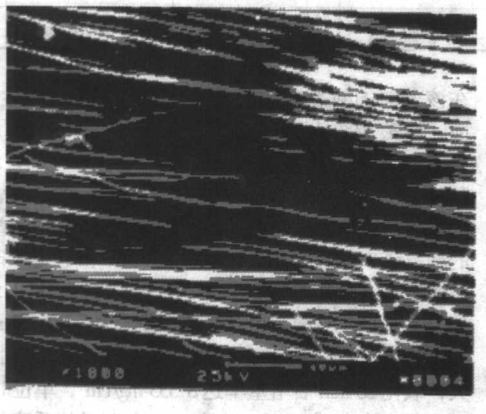


图 10.3-40　LaB_6-ZrB_2 共晶相图

将 LaB_6 和 ZrB_2 粉末按一定比例加入酒精均匀混合后压实，再用冷膛电弧炉熔成直径为 6～10 mm，长度为 80 mm 的坯锭，然后经电子束或电弧区域熔炼进行定向凝固，即可得到 LaB_6-ZrB_2 自生复合材料。图 10.3-41 为 LaB_6-ZrB_2 共晶自生复合材料的典型形貌，定向凝固的组织受凝固工艺及成分影响较大。共晶成分的试样经 R = 1.5 mm/min 定向凝固后得到的组织，从图中可看出 ZrB_2 呈纤维状定向排列在 LaB_6 基体中。ZrB_2 纤维为单晶，截面呈圆形。

1）LaB_6-ZrB_2 界面的结晶学特性　共晶的界面结晶学特性决定了界面的结合状态和相的择优取向，对复合材料的力学性能有很大的影响。将凝固速度为 2.5 mm/min 的共晶成分试样沿轴线纵向和横向取样，对试样进行透射电镜分析。



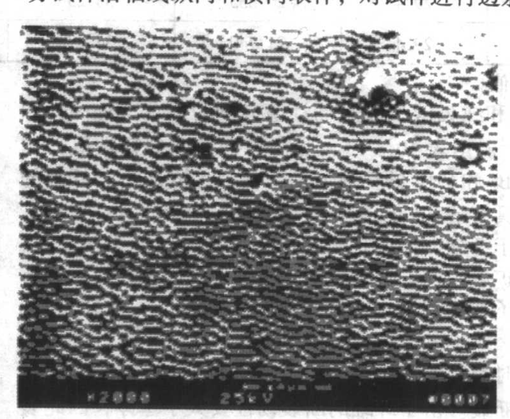
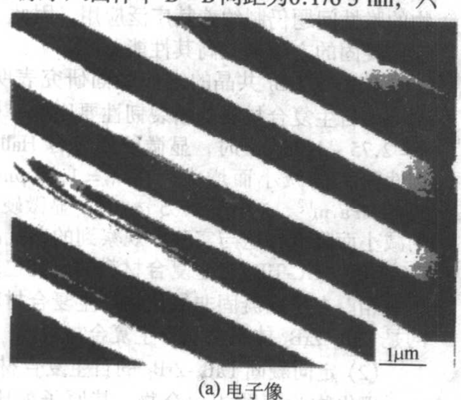


图 10.3-41　LaB_6-ZrB_2 共晶自生复合材料的扫描电镜组织

图 10.3-42 为该复合材料纵向的透射电子像和电子衍射斑点，从图中可看出，ZrB_2 纤维表面平滑，与 LaB_6 基体界面分明，

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

说明共晶两相形成低能界面，图 10.3-42b 中，电子束入射方向平行于两相的[110]LaB_6、[100]ZrB_2 晶带轴，LaB_6 基体和 ZrB_2 纤维的生长方向分别为[001]LaB_6、[001]ZrB_2，垂直于（001）LaB_6、（001）ZrB_2 面，据此可推断出，两相的结晶学关系为：[001]LaB_6 // [001]ZrB_2，($\bar{1}$10)LaB_6 //（110）ZrB_2。简单立方 LaB_6 相中 B 原子八面体中 B－B 间距为0.176 5 nm，六方 ZrB_2 相中平面六角 B 原子网络的 B′-B′原子间距为 0.182 9 nm，两相的晶格失配度为 3.56%，满足半共格界面失配度应不大于 16%的条件，故认为 LaB_6 与 ZrB_2 界面为半共格关系。图 10.3-43 为 LaB_6-ZrB_2 定向共晶组织沿横向的透射电子像和电子衍射斑点。从图中可看出，ZrB_2 纤维截面呈圆形，纤维和基体的生长方向都为［001］方向。



(a) 电子像　　(b) 电子衍射斑点

图 10.3-42　LaB_6-ZrB_2 共晶纵断面组织的 TEM 照片

(a) 暗场像　　(b) LaB_6相的衍射斑点　　(c) ZrB_2相的衍射斑点

图 10.3-43　LaB_6-ZrB_2 定向组织横断面的 TEM 照片

2）维氏硬度、断裂韧性测量结果及压痕裂纹的观察　电弧区熔制备的试样的密度为 4.945 g/cm³，相对密度为 99.9%，在Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ方向压痕裂纹长度以及据此计算的硬度 HV 和断裂韧性 K_{IC}值列于表 10.3-13 中。

表 10.3-13　LaB_6 − ZrB_2 复合材料的断裂特性

方向	P/N	a/μm	c/μm	E^*/GPa	f/%	HV/GPa	K_{IC}/MPa·m$^{1/2}$
Ⅰ	29.4	20.835	22.42	506.7	16	31.39	17.80
Ⅱ	29.4	20.835	35.23	417.1	16	31.39	8.20
Ⅲ	29.4	21.740	34.83	417.1	16	28.84	8.70

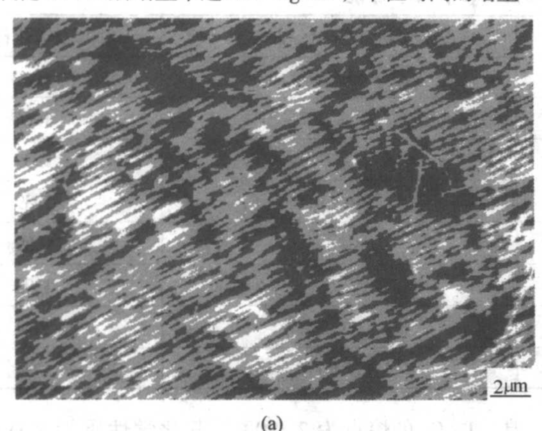
注：计算值。

纯 LaB_6 和纯 ZrB_2 的断裂韧性值分别为 3.20 MPa·m$^{1/2}$ 和 4.82 MPa·m$^{1/2}$。由表 10.3-13 可见各方向的断裂韧性值都比单一组元 LaB_2 和 ZrB_2 的韧性值高，其中Ⅰ方向由于纤维的增强作用而具有最高的硬度和断裂韧性。图 10.3-44a 表示了裂纹沿垂直于纤维方向的扩展情况，当裂纹与纤维接触时，纤维对裂纹扩展起到了阻碍作用；由于裂纹两侧的应力分布不均，导致了裂纹在界面处沿纤维方向扩展。从图 10.3-44a 也可看出，裂纹也可能切入纤维内部并在纤维中沿纤维的轴向扩展，有时裂纹的扩展使纤维产生断裂，ZrB_2 纤维的断裂表现为脆性断裂。由于纤维的断裂韧性要大于基体，因此裂纹在纤维中的扩展及纤维的断裂将消耗更多的能量，使断裂韧性改善，这是纤维的桥联作用所致。

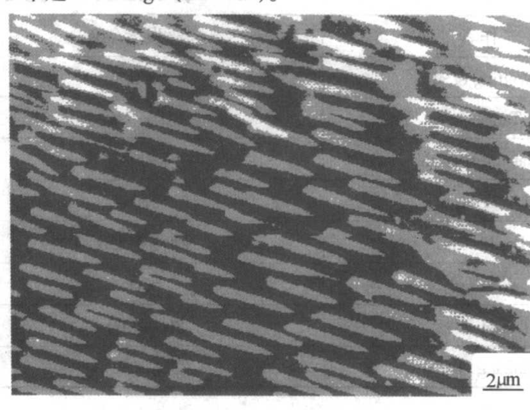
裂纹沿Ⅱ方向的扩展受阻较小，裂纹较为平直，表现为在该方向的断裂韧性值较小。在垂直于纤维生长方向的横截面，压痕裂纹沿Ⅲ方向的扩展较为曲折。

3）氧化温度对氧化过程的影响　图 10.3-45 为 LaB_6-ZrB_2 共晶复合材料在氧分压为 292Torr（1Torr = 133.322Pa）时不同温度的氧化增重率与时间的关系。随着氧化时间的增加，复合材料的增重越来越大，在氧化温度为 916℃和 1 016℃时，氧化 80 min 后增重不大，其增重率分别为0.909 mg/cm² 和 1.515 mg/cm²，单位时间的增重率分别为 0.011 3 mg/（cm²·min），0.019 0 mg/（cm²·min），在氧化温度为 1 093℃时，增重突然增大，氧化 80 min 后增重率达 8.333 mg/cm²，单位时间的增重率达 0.104 2 mg/（cm²·min），为在 1 016℃时的增重率的将近 6 倍。这种氧化急剧增大的现象可能与其表面层液相形成的疏松结构有关（见氧化机理分析部分）。氧化温度为 1 230℃时试样氧化非

常严重，氧化 80 min 后增重率达 27.7 mg/cm^2，单位时间的增重率达 0.346 mg/（cm^2·min）。



(a)



(b)

图 10.3-44　裂纹在复合材料中的扩展情况

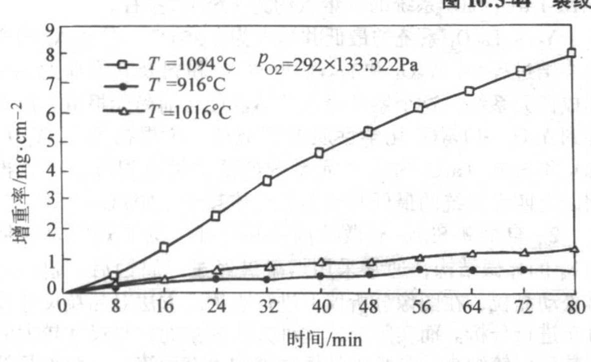
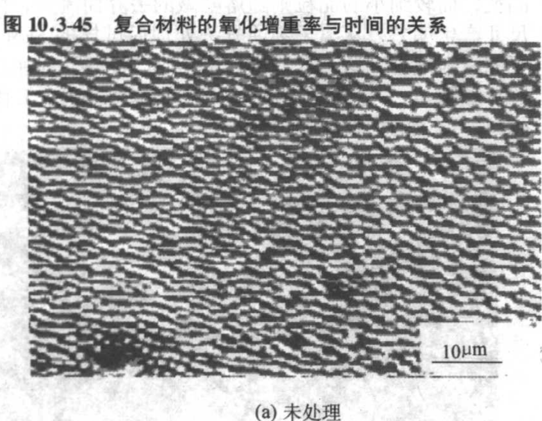


图 10.3-45　复合材料的氧化增重率与时间的关系

4）高温组织稳定性　对 LaB_6-ZrB_2 共晶在 1 650℃于氩气环境中进行了热处理实验，处理时间分别为 10 h、50 h、90 h。对处理后的试样进行了金相观察，没有发现组织有相化的现象，如图 10.3-46 所示，说明 LaB_6-ZrB_2 共晶复合材料在该温度具有良好的组织稳定性，是一种很好的高温结构材料。

通常，自生复合材料在高温下组织是稳定的，这是因为自生复合材料是在近于平衡的条件下共生生长并形成低能界面；同时 LaB_6-ZrB_2 共晶温度较高（2 470℃），共晶相界面畸变能较小，因此在高温长时间处理而组织不发生明显变化。



(a) 未处理

(b) 1650℃氩气保护下处理90h

图 10.3-46　高温热处理对 LaB_6-ZrB_2 共晶组织的影响

（3）Si_3N_4 自生复合材料

氮化硅陶瓷具有密度低、高温强度高、高温蠕变小、耐磨和耐腐蚀等优良性能，是一种用于热机的新型结构陶瓷材料。但是由于氮化硅是共价键结合的化合物，同其他陶瓷一样具有脆性的本质弱点，使得其实际应用受到很大限制。因此改善和提高 Si_3N_4 的韧性成为研究者们共同关注的课题。

在 Si_3N_4 陶瓷材料的增韧方法中，自增韧作为一种有效的增韧途径而受到人们的重视。与传统的晶须增韧 Si_3N_4 陶瓷复合材料相比，自增韧 Si_3N_4 具有制备工艺简单、成本低廉和性能优异的特点。自增韧 Si_3N_4 是根据氮化硅晶体生长各向异性的特点，在不外加增强剂（晶须、晶片和纤维）的条件下，通过成分设计和烧结工艺因素控制，使 Si_3N_4 晶体在原位（in-situ）形成具有较大长径比的形貌，从而起到类似于晶须的增韧作用，达到提高力学性能，尤其是断裂韧性的目的。早在 20 世纪 70 年代后期，人们就观察到 Si_3N_4 陶瓷中长柱状 β-Si_3N_4 晶粒的形成。Lange 等报道了热压 Si_3N_4 的强度、断裂韧性和显微结构的关系，发现了在烧结过程中形成的长柱状 β-Si_3N_4 能够提高和改善断裂强度和断裂韧性（达到 6 MPa·m$^{1/2}$），然而，明确提出自增韧 Si_3N_4 的途径，还是在 20 世纪 80 年代后期。

自增韧 Si_3N_4 通过控制高温时 α 相向 β 相的转变，β 相晶粒的形核与生长条件来获得所需的显微结构。自增韧技术也是显微结构工程（microstructure engineering，ME）的重要分支，通过对氮化硅原始粉料的晶体结构和烧结工艺过程的控制、采用 La_2O_3-Y_2O_3 系列的稀土氧化物作为烧结助剂，来获得所需的显微结构：合适的晶粒尺寸、长径比及其分布。经过近十多年的研究和发展，自增韧 Si_3N_4 在力学性能方面取得了令人瞩目的进展：抗弯强度为 860 MPa，断裂韧性高达 11.7 MPa·m$^{1/2}$。各研究者所报道的性能数据见表 10.3-14。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

表 10.3-14　典型自增韧 Si_3N_4 力学性能

作者	抗弯强度/MPa	断裂韧度/MPa·m$^{1/2}$	报道年份
Wotting et al.	750	8.2	1986
Tani et al.	610 ~ 710	8.3 ~ 9.7	1986
Matsuhiro et al.	900	9.7	1989
Li &Yamanis	550	10.6 ± 0.5	1989
Pyzik et al.	920 ~ 1 250	8 ~ 14	1989
Wu et al.	630	7.0	1993
Luo et al * .	860 ~ 960	11.7	1994
Zhuang et al.	886 ± 52	11.4 ± 1.2	1994

1）自增韧 Si_3N_4 材料体系的设计原则　一般来说，选择添加剂的目的主要是为了促进烧结体的致密化。研究发现，添加剂与 SiO_2 及 Si_3N_4 本身所形成的玻璃相不仅对致密化有促进作用，同时也是控制 Si_3N_4 生长和晶粒形态的关键，这一事实已被人们所认识。归纳起来，玻璃相的化学成分和相对量能够影响和决定以下三方面的内容：a. 烧结体的致密化温度；b. $\alpha\to\beta$ 的转变速率；c. 质量传输速率，这一点直接与晶体的生长速率有关。因此，添加剂的种类和数量也是影响自增韧 Si_3N_4 显微结构的主要因素之一。

添加剂的性质和数量对烧结体的致密化温度、$\alpha\to\beta$ 相转变速率、质量传输速度乃至材料的性能，尤其是高温性能都有重要影响。对于希望高温下使用的 Si_3N_4 陶瓷而言，为了满足其高温应用的要求，必须具有耐高温的晶界玻璃相。这就要求所加入的添加剂能够形成软化温度高，黏度大的玻璃相。Loehman 对氮氧玻璃的性质及其对力学性能的影响进行了研究，发现了该玻璃的转变温度（T_g）、软化温度（T_f）、黏度（η）、硬度（HV）和断裂韧性等都随着玻璃中溶解 N 含量的增加而增加。Drew 比较了相同的 N 含量前提下金属离子对黏度的影响，发现在各种温度下，对黏度影响由大到小的顺序为：La^{3+}、Y^{3+}、Nd^{3+}、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Al^{3+}…。最近又对含 Pr^{6+}、Sc^{3+}、Sm^{3+}、Ce^{2+} 等稀土离子的氮氧玻璃进行了研究，结果表明：稀土离子氮氧玻璃的 N 含量为最高，为提高氮化硅陶瓷性能提供了两条可行的途径：一是制造高 N 含量的晶界玻璃相；二是选用能获得更高黏度氮氧玻璃的稀土氧化物添加剂。

日本无机材料所在高氮压下制得 Si－La-N 系统玻璃的氮含量高达 18%（摩尔分数），表明含 La^{3+} 的氮氧玻璃中 N 含量比含 Y^{3+} 氮氧玻璃有所提高（摩尔分数 4%～8%），因而比含 Y^{3+} 氮氧玻璃具有更高的黏度。Ueno 等研究了 $Y_2O_3-La_2O_3$ 添加剂量及烧结工艺对热压 Si_3N_4 弯曲强度的影响，结果表明，其弯曲强度能够从室温保持到 1 300℃几乎不下降，但没有讨论其对显微结构及断裂韧性的影响。以 Y_2O_3-La_2O_3 为添加剂的热压 Si_3N_4 陶瓷，在晶界处形成高软化温度、高黏度的玻璃相，可使得其高温强度和断裂韧性大大提高，在烧结过程中可以通过改变工艺和调整成分等使玻璃相对 β-Si_3N_4 晶粒的生长起促进作用。西北工业大学采用该系列添加剂获得了性能优异的热压自增韧 Si_3N_4 陶瓷。

自增韧 Si_3N_4 中所加入添加剂形成的玻璃相不仅具有致密化作用，而且具有促进 β-Si_3N_4 生长的作用。在目前所研究的自增韧 Si_3N_4 玻璃系统中，Y_2O_3 是必不可少的成分，前人的大量工作已经证明了 Y_2O_3 在促进 $\alpha\to\beta$ 相变方面具有独特的功能。Si_3N_4-Y_2O_3-SiO_2 系统的最低共熔点在 1 700℃以上，这使得烧结体的致密化困难，这是因为 Y_2O_3 本身具有较高的熔点（2 420℃），因而形成的化合物熔融温度亦较高。La_2O_3 的熔点为 2 320℃，其化学性质与 Y_2O_3 很相近。Si_3N_4-La_2O_3-SiO_2 系统的低熔点约为 1 650℃左右。

Y_2O_3-La_2O_3 系统的最低共熔点为 1 550℃。在 Si_3N_4 陶瓷的烧结过程中，Y_2O_3 和 La_2O_3 与 Si_3N_4 粉料及其表面的 SiO_2 形成四元系统。这个系统最低共熔温度目前尚无报道，但考虑到 Y_2O_3 和 La_2O_3 化学性质的相似性，再根据 Si_3N_4-Y_2O_3-SiO_2 和 Si_3N_4-La_2O_3-SiO_2 三元系统的低共熔点温度，可以推测以上四元系统的最低共熔温度应该高于 1 500℃。

2）自增韧 Si_3N_4 显微结构及其特征　为了观察自增韧 Si_3N_4 的显微结构，通常采用熔融碱经过深腐蚀后，超声震落松动晶粒，在图像分析仪上进行观测的方法对晶粒尺寸及分布进行分析。而实际上，这种方法采集的仅是尺寸较大的晶粒，而较细小的晶粒则随熔融碱的丢弃而流失，使得晶粒尺寸产生偏差。从离子刻蚀方法处理后试样的 SEM 照片中，更能清晰地看到这一点，试样 LY－4C 等离子刻蚀后的 SEM 照片如图 10.3-47 所示，图中 M 代表基体晶粒，L 代表粗大晶粒，白色的为玻璃相。

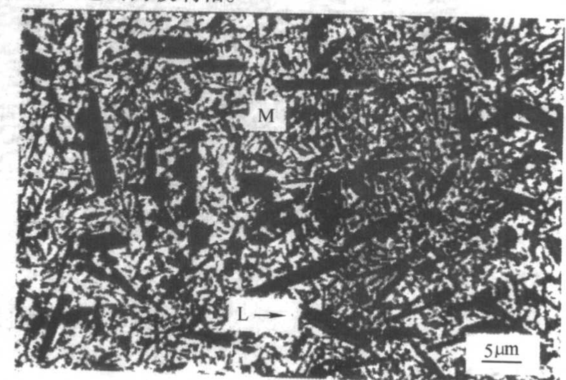


图 10.3-47　试样 LY-4C 等离子刻蚀组织 SEM 照片

图 10.3-48 为试样 LY－4C 的 TEM 照片，从图 10.3-48 中可以看出 β－Si_3N_4 晶粒中存在着明显的核－壳结构，由于切片角度的原因，[001] 方向并非完全平行于纸面，而是有一定的角度。从图 10.3-48 中还可以看出，β－Si_3N_4 的生长具有明显的各向异性，其在长度方向上（[001]）的生长速度比直径方向（[001]）上的大。β－Si_3N_4 晶体呈现各向异性形态。由于切片角度的缘故，图中最大尺寸不代表 β－Si_3N_4 晶粒的真实长度。

为说明核壳结构的相组成，对图 10.3-48 中核壳两部分进行衍射分析。图 10.3-49 为 β-Si_3N_4 内外层衍射花样照片。从图 10.3-49 中的核、壳衍射花样照片可以看出，β-Si_3N_4 内外层为均一的 β 相，这说明 β-Si_3N_4 内的晶核来源于粉料中的初始 β 相颗粒，而基于 α 相（001）或（100）面的非自发形核并未发生。

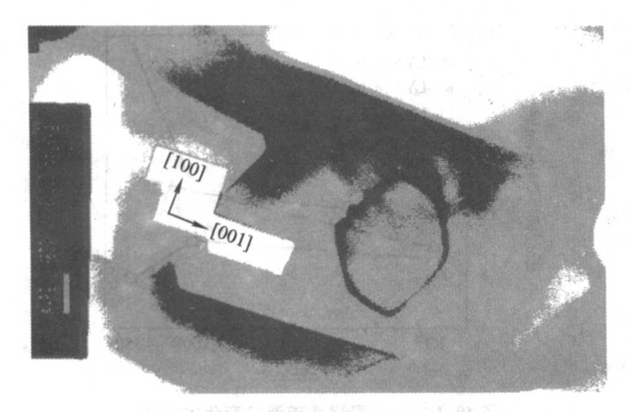


图 10.3-48　试样 LY-4C TEM 照片

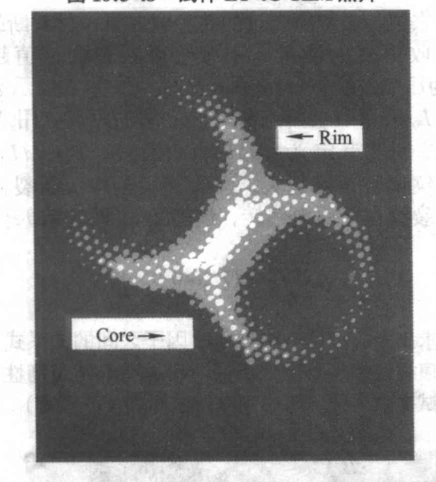


图 10.3-49　β-Si_3N_4 晶粒晶核与晶壳衍射花样

采用图像处理的方法对自增韧 Si_3N_4 的晶粒尺寸进行了分析，其分布情况如图 10.3-50 所示。从上述研究结果可以看出，自增韧 Si_3N_4 显微结构的特征主要表现为以下两个方面：①自增韧 Si_3N_4 显微结构由细小基体晶粒及均匀分布于其间的粗大 β-Si_3N_4 柱状晶组成，玻璃相均匀地分布在晶粒周围，未产生聚集；②显微结构中 β-Si_3N_4 晶粒尺寸呈双峰分布。

自增韧 Si_3N_4 显微结构的特征是由烧结过程中 β-Si_3N_4 晶粒的生长所决定的。尺寸较大的 β-Si_3N_4 晶粒生长较快，显微结构中逐渐出现粗大晶粒；终烧初期，这些粗大晶粒迅速长大，将基体晶粒分割在微小的空间内。因此，尽管终烧过程后期基体晶粒的生长速度较大，使得基体晶粒与粗大晶粒之间的尺寸差减小，但由于粗大晶粒的限制，基体晶粒的尺寸始终无法赶上粗大晶粒。

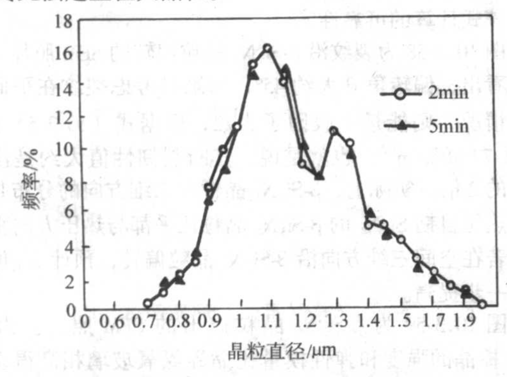


图 10.3-50　自增韧 Si_3N_4 的晶粒尺寸分布

3）添加剂量对密度和强度的影响　图 10.3-51 为添加剂量与相对密度的关系曲线。从图中可看出，在 1 800℃、1 h 的工艺条件下，随添加剂量增加，试样的相对密度上升。到达 15%（摩尔分数）时，其上升幅度很小，因为此时试样密度接近于理论密度。

图 10.3-52 为添加剂量对室温弯曲强度的影响。在 1 800℃、1 h 的工艺条件下，添加剂量为 10%（摩尔分数）时，其室温强度出现“谷”值；15%（摩尔分数）时，则出现“峰”值；20%（摩尔分数）时出现最低值。

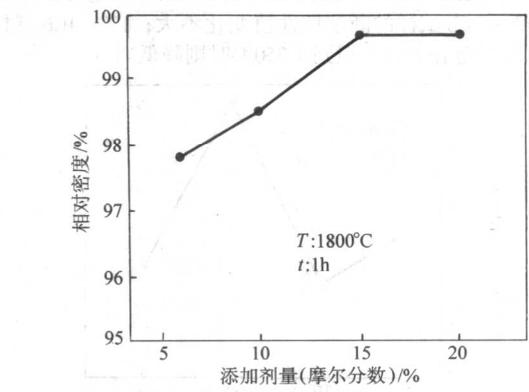


图 10.3-51　添加剂量与相对密度的关系

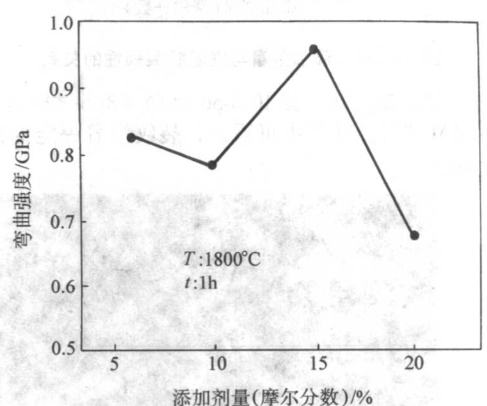


图 10.3-52　添加剂量与室温强度的关系

图 10.3-53 为添加剂量对高温强度的影响。从图中可以看出，当测试温度为 1 350℃时，总的趋势是强度随添加剂量的增加而降低。但当添加剂量为 10%（摩尔分数）时，其高温强度出现一个小的“谷”值。这是因为其室温强度比 6 mol% 和 15 mol%（摩尔分数）时低的缘故。当添加剂量为 20 mol%（摩尔分数）时，过量的玻璃相将使高温强度大幅度地下降。当添加剂量（摩尔分数）分别为 6%、10%、15% 和 20% 时，1 350℃ 的强度保持率分别为 94.4%、89.9%、75% 和 56.6%。也就是说，随添加剂量的增加，其强度保持率是逐渐降低的。

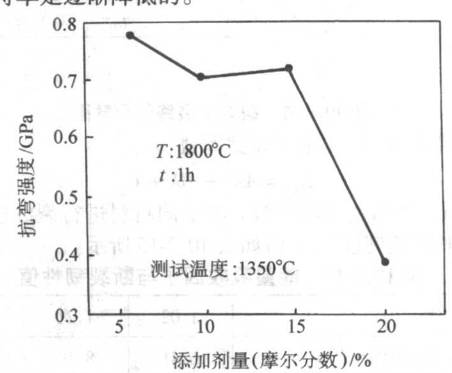


图 10.3-53　添加剂量与高温强度关系

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

4）添加剂量对断裂韧性的影响　图 10.3-54 为添加剂量对室温断裂韧性值的影响。在相同烧结工艺条件下，LY－3Cb 的断裂韧性出现“峰”值，而 LY－2Cb 的断裂韧性出现“谷”值。LY－4Cb 中由于玻璃相量（质量分数约为 37%）过多，K_{IC}值降低。添加剂量对室温断裂韧性的影响与对室温强度的影响结果一致。

图 10.3-55 为添加剂量对高温断裂韧性值的影响。从图中可看出，随测试温度升高，LY－3Cb 试样的 K_{IC} 值大幅度上升；LY－1Cb 试样的断裂韧性值变化不大；LY－4Cb 试样在 1 000℃时略有上升，但到 1 350℃时则降低。

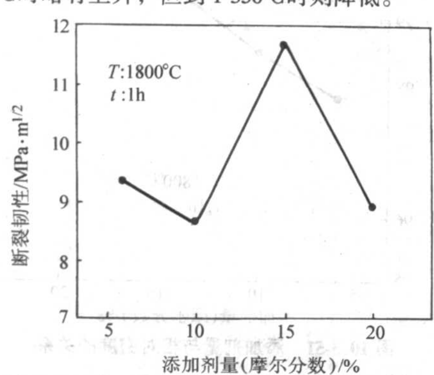


图 10.3-54　添加剂量与室温断裂韧性的关系

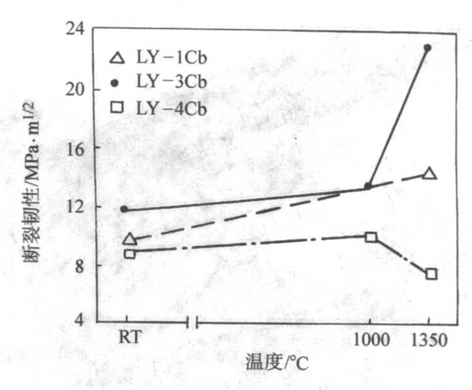


图 10.3-55　断裂韧性随温度变化的曲线

一般来说，裂纹所走过的路径愈曲折，材料断裂过程中就能够吸收更多的能量，从而使得断裂韧性值越高。图 10.3-57 为压痕裂纹扩展路径示意图。图中 L 表示裂纹走过的路径，L_0 表示裂纹始点和终点之间的距离。用 X 表示两者的比值，可将其定义为能量吸收因素（$X = L/L_0$）。X 值越大，裂纹偏转角度越大，吸收能量越多，断裂韧性值越高。如果裂纹在平面内偏转，偏转角为 θ（$0 \leqslant \theta \leqslant 90°$），那么有：

$$X = \frac{L}{L_0} = \frac{L_0/\cos\theta}{L_0} = \frac{1}{\cos\theta}$$

如果能够求出断裂韧性与能量吸收因子之间的关系式，那么可以根据压痕裂纹扩展路径分析估计出材料的断裂韧性，为断裂韧性的测试提供方便（考虑到陶瓷试样加工的困难）。

5）增韧机制分析　图 10.3-56 为 LY－3Cb 试样裂纹扩展路径的 SEM 照片。从图中可看出，裂纹沿着一定的偏转角度曲折前进。

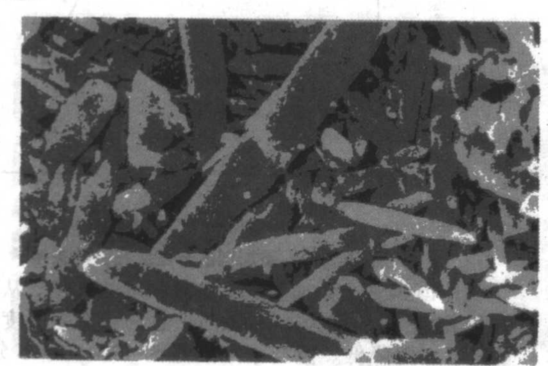
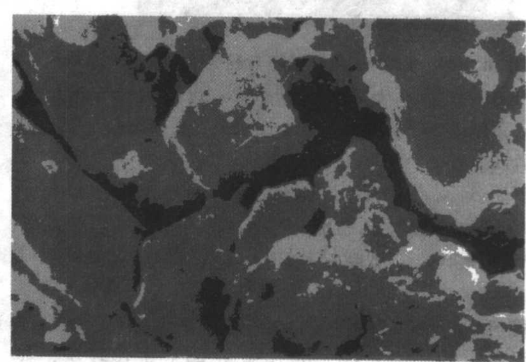



图 10.3-56　裂纹扩展路径的 SEM 照片

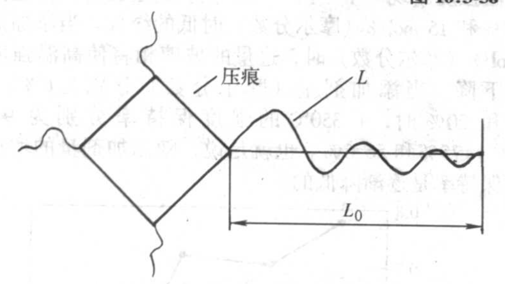


图 10.3-57　裂纹扩展路径示意图

如果将 K_{IC}与 X 的关系式写成：

$$K_{IC} = AX^2 + BX + C \tag{10.3-4}$$

式中，A、B 和 C 均为常数。将不同材料进行裂纹扩展路径分析，其断裂韧性与 X 值如表 10.3-15 所示。

表 10.3-15　能量吸收因子与断裂韧性值

X	1.02	1.21	1.42
K_{IC}/MPa·m$^{1/2}$	6.41	8.30	11.72

将 X 值和 K_{IC}分别代入式（10.3-4），求得 A、B 和 C 分别为 0.24、15.56 和－9.72。故 K_{IC}与 X 的关系式为：

$$K_{IC} = 0.24X^2 + 15.56X - 9.72 \tag{10.3-5}$$

当 $X = 1$ 时，即没有裂纹偏转的情况，从式（10.3-5）可计算出 $K_{IC} = 6.1$ MPa·m$^{1/2}$，与普通陶瓷的断裂韧性相近，说明该式计算的可靠性。

图 10.3-58 为裂纹沿 β-Si_3N_4 晶粒偏转的 SEM 照片。从图中可看出，偏转角 θ 大约 45°，如果只考虑裂纹在平面内偏转的情况，则能量吸收因子为$\sqrt{2}$，根据式（10.3-5）则 K_{IC} 为 12.77 MPa·m$^{1/2}$，也就是说，其断裂韧性值大约是没有偏转时的 2 倍。实际上，β-Si_3N_4 晶粒在二维方向的分布是随机的（热压自韧 Si_3N_4 的 β-Si_3N_4 晶粒几乎都与热压方向垂直）。裂纹若在空间三维方向沿 β-Si_3N_4 晶粒偏转，预计 K_{IC}值还将会进一步提高。

图 10.3-59 为 β-Si_3N_4 晶粒拔出的 SEM 照片。由于 β-Si_3N_4 棒晶的强度和弹性模量比晶界氮氧玻璃相高得多，在断裂过程中较大的 β-Si_3N_4 棒晶能从晶界玻璃相中拔出，并吸收一部分能量，从而对 K_{IC}值有所贡献。

根据断裂力学的基体理论可以简单地分析裂纹偏转的增

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

韧机理。若仅考虑裂纹在平面内偏转的情形，当一宏观裂纹在 $K_Ⅰ$ 和 $K_Ⅱ$ 的作用下发生偏转（$K_Ⅰ$、$K_Ⅱ$ 为不同方向上的应力强度因子），偏转角为 θ，则偏转后的局部应力强度因子 k_1 和 k_2 与 $K_Ⅰ$ 和 $K_Ⅱ$ 之间的关系为

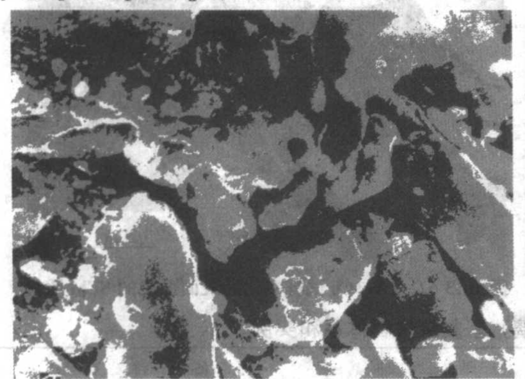


图 10.3-58 裂纹沿 β-Si_3N_4 晶粒偏转的 SEM 照片

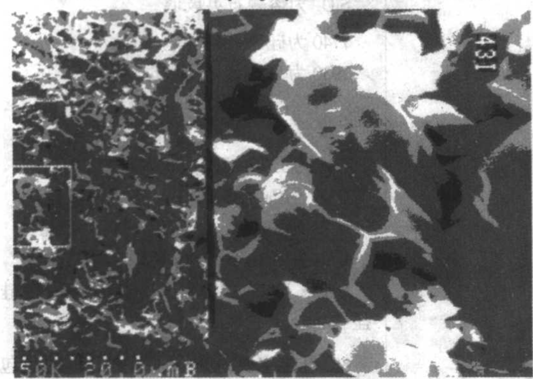


图 10.3-59 β-Si_3N_4 从玻璃相中拔出的 SEM 照片

$$\begin{cases} k_1 = a_{11}(\theta)K_Ⅰ + a_{12}(\theta)K_Ⅱ \\ k_2 = a_{11}(\theta)K_Ⅰ + a_{22}(\theta)K_Ⅱ \end{cases} \qquad (10.3\text{-}6)$$

式中，a 为与角度有关的因子。那么局部有效应力强度因子为

$$k_{eff} = (k_1^2 + k_2^2)^{1/2} \qquad (10.3\text{-}7)$$

对于平面内简化了的情形，设 $K_Ⅱ = 0$，由断裂力学可知，$a_{11}(\theta) = \cos^3\left(\frac{\theta}{2}\right)$，$a_{21}\theta = \sin\frac{\theta}{2}\cos^2\frac{\theta}{2}$。当偏转角 θ 为 90°时，则可得

$$k_{eff} = 0.5K_1 \qquad (10.3\text{-}8)$$

可见，裂纹偏转使局部有效应力强度因子减小，提高了材料的断裂韧性。当然裂纹在三维空间偏转的情形更为复杂，其增韧效果更佳。

6）抗氧化性能　表 10.3-16 为自增韧 Si_3N_4 在不同温度下氧化 25 h 后表面相组成的变化。从表中可看出，氧化前，组成主要为 β-Si_3N_4 晶体和玻璃相。在 1 000℃以下时，试样表面没有生成 SiO_2，到 1 150℃，有少量的氧化产物 SiO_2（<5%）。在 1 200℃以上，还出现了 $Y_2Si_2O_7$ 和 $La_2Si_2O_7$，说明 1 200℃以上除 SiO_2 外，还有稀土硅化物晶相出现。而 Y－Al添加剂系统的 HPSN，其出现稀土硅化物晶相温度为 1 150℃，Y－La 氧化物添加剂系统自增韧 Si_3N_4 的氧化开始温度比 Y－Al 系统添加剂的 HPSN 至少要高出 50℃。因此，根据 Y－La 系自增韧 Si_3N_4 氧化情况，本文重点研究 1 200～1 350℃的温度范围内的氧化规律。

图 10.3-60 为 Y－La 系添加剂自增韧 Si_3N_4 在 1 200～1 350℃范围内的氧化增重与时间的关系曲线。利用最小二乘法对图 10.3-60 实验结果进行拟合，发现氧化数据与式（10.3-8）符合得很好，证明 Y－La 系添加剂自增韧 Si_3N_4 的氧化行为符合抛物线规律。

表 10.3-16 自增韧 Si_3N_4 氧化前后相组成

温度/℃	相组成（质量分数）/%	温度/℃	相组成
RT	β-Si_3N_4	1 150	β-Si_3N_4，SiO_2（<5%）
900	β-Si_3N_4	1 200	β-Si_3N_4，$Y_2Si_2O_7$，$La_2Si_2O_7$，SiO_2
1 000	β-Si_3N_4	1 300	β-Si_3N_4，$Y_2Si_2O_7$，$La_2Si_2O_7$，SiO_2
1 100	β-Si_3N_4，SiO_2（<2%）	1 350	β-Si_3N_4，$Y_2Si_2O_7$，$La_2Si_2O_7$，SiO_2

$$\frac{\Delta m}{A} = kt \qquad (10.3\text{-}8)$$

式中，$\frac{\Delta m}{A}$为单位面积的氧化增重；k 为抛物线常数；t 为氧化时间。

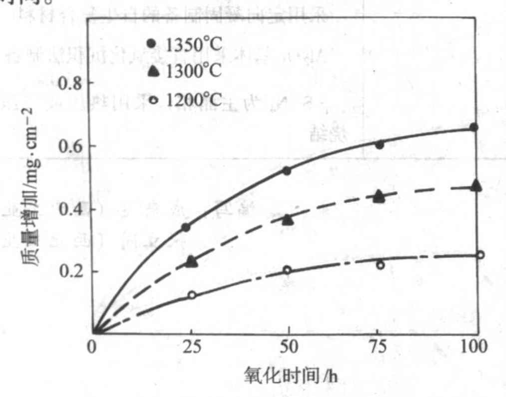


图 10.3-60 自增韧 Si_3N_4 的高温氧化增重曲线

图 10.3-61 为 LY－3Cb 试样强度随氧化时间变化的曲线。从图中可看出，相同的时间内随氧化温度的提高，强度下降更多，如 100 h 1 200℃的强度损失率为 14%，而

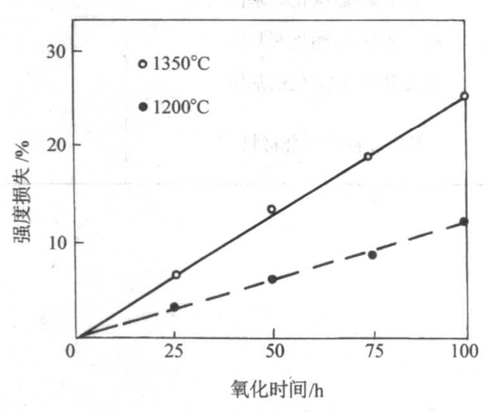


图 10.3-61 LY-3Cb 试样强度损失随氧化时间变化的曲线

1 350℃的强度却下降了 25%。在相同的温度，随氧化时间延长，强度的下降率几乎呈线性增加。图 10.3-62 为 LY－3Cb 试样氧化后表面形貌。从图中可以看出，氧化后在表面形成粗大方石英（SiO_2）和第二相物质 $Y_2Si_2O_7$、$La_2Si_2O_7$ 等，这些块状物与基体之间的线胀系数差别导致裂纹产生，从而使氧化后材料强度降低。

表 10.3-17 概括了常见连续纤维增韧陶瓷（玻璃）基复合材料体系。

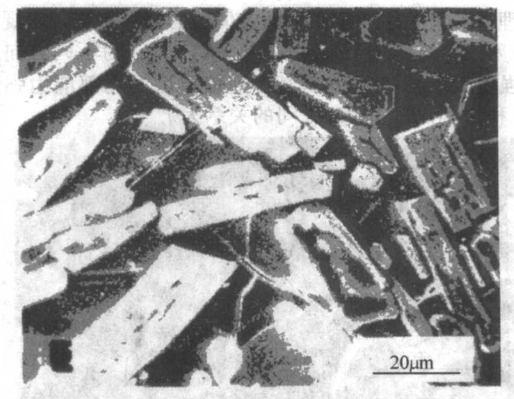


图 10.3-62 LY-3Cb 试样氧化后表面形貌的 SEM 照片

表 10.3-17 常见连续纤维增韧陶瓷（玻璃）基复合材料体系和实例

材料体系	典型实例	备注
碳纤维/玻璃基体	C/SiO_2	SiO_2 为熔融石英玻璃
	C/7740	7740 为硅硼系列玻璃
	C/7930	7930 为高硅氧系列玻璃
碳化硅纤维/玻璃基体	SiC/7740	
氮化硼纤维/玻璃基体	BN/SiO_2	
碳纤维/玻璃陶瓷基体	C/LAS	LAS 为 Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 锂铝硅酸盐
	C/CAS	CAS 为 CaO-Al_2O_3-SiO_2 钙铝硅酸盐
	C/MAS	MAS 为 MgO-Al_2O_3-SiO_2 镁铝硅酸盐
	C/BAS	BAS 为 BaO-Al_2O_3-SiO_2 钡铝硅酸盐
	C/BMAS	BMAS 为 BaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 钡镁铝硅酸盐
碳化硅纤维/玻璃陶瓷基体	SiC/LAS，SiC/CAS SiC/MAS，SiC/BAS SiC/BMAS	SiC 纤维主要为 Nicalon 牌号，同时也包括化学气相沉积 C 芯 SiC 纤维
碳纤维/氮化硅基体	C/Si_3N_4	添加 Li_2O、MgO、SiO_2 和 ZrO_2，热压烧结温度为 1 450℃
碳化硅纤维/氮化硅基体	SCS-6/RBSN	SCS-6 为化学气相沉积 C 芯 SiC 纤维，RBSN 为反应烧结氮化硅
氮化硼纤维/氮化硅基体	BN/RBSN	
碳纤维/碳化硅基体	C/SiC	
碳化硅纤维/碳化硅基体	SiC/SiC	SiC 纤维主要是 Hi-Nicalon SiC 纤维
硼化铝纤维/硼化镧基体	ZrB_2/LaB_6	采用定向凝固制备的自生复合材料
碳化硅纤维/氧化铝基体	SiC/Al_2O_3	Al_2O_3 基体采用直接氧化沉积法制备
氮化硅自生复合材料	Si_3N_4	β-Si_3N_4 为主晶相，采用热压或气压方法烧结

编写：成来飞（西北工业大学）
张立同（西北工业大学）

第4章　晶须补强增韧陶瓷（玻璃）基复合材料

以晶须为增强体的晶须增韧陶瓷基复合材料（Whisker-Reinforced Ceramic Matrix Composites，简称 WCMC）的发展也只有二、三十年的历史。早在1967年，DeBoskey 和 Hahn 等人发现将蓝宝石（sapphire）晶须加入到 Al_2O_3 陶瓷中，可以提高 Al_2O_3 陶瓷的强度，并改变其破坏方式。Sambell 等人在1972年报道了短纤维在陶瓷和玻璃基体中的增韧补强作用。自20世纪70年代以来，由于高性能无机晶须的问世，特别是 SiC 晶须的批量化生产技术的发明，使晶须增韧陶瓷基复合材料得到迅速发展。关于晶须增韧陶瓷基复合材料的最早报道可能是1982年 Tamari 等人在研究 SiC（w）/Si_3N_4 复合材料时，发现了晶须在陶瓷材料中的增韧作用，提高了材料的断裂能和显微硬度。此后，Becher 在1984年报道了 SiC 晶须在 Al_2O_3 基复合材料中的增韧作用，并在1988年提出：当加入的体积分数相同时，晶须的增韧效果和纤维相近，这样更显示了晶须作为增强体的优越性。

由于晶须尺度很小，可以作为粉体对待，便于成形。设计的自由度大，在经济上更具吸引力，因而受到广泛的重视。近二十年来，人们对晶须补强陶瓷基复合材料的研究多以 SiC 晶须为增强体，在玻璃、Al_2O_3、莫来石（Mullite）、ZrO_2 和 Si_3N_4 等陶瓷基复合材料中都取得较大成功。表10.4-1是几种常见陶瓷基体的基本性能。

表 10.4-1　几种常见的陶瓷基体的有关性能

陶瓷种类	密度/$g\cdot cm^{-3}$	弹性模量 E/GPa	线胀系数[①] $/10^{-6}K^{-1}$	室温强度 σ_f/MPa	断裂韧性 $K_{IC}/MPa\cdot m^{1/2}$
Si_3N_4	3.2	300	3.2	500～800	4～6
SiC	3.23～3.26	450	4.0	500～600	3～4.5
Al_2O_3	3.9	390	8.9	300～500	2.5～4
Y－PSZ	6.05	200	9.2	1 200	9～16
3Y－TZP	—	200	10～11	715	6
Mullite	2.8	140	4.5	200～400	2～3
MgO	3.58	214	14.2	—	—
BeO	3.01	414	9.1	—	—
玻璃陶瓷	2.4～5.9	80～140	—	—	2
玻璃	—	60～80	3～10	—	1～2

① 温差范围为20～1 000℃。

1　陶瓷晶须

晶须是非常小的单晶体，长度为几至几百微米，直径为亚微米至数微米。因晶须非常细小，所包含的缺陷少，因而具有很高的抗张强度，可接近理论值。最初出现并能商品化生产的是 β-SiC 晶须。国际上的著名厂家有日本东海碳素公司、美国 Matrix 公司等，晶须型号有31种之多。由于生产晶须存在环境污染、有害人体健康问题，所以许多厂家已经停止生产或限制生产。我国20世纪也有多家单位如中国矿业大学、沈阳中科院金属所、清华大学、中科院上海硅酸盐研究所等开展 SiC 晶须制备工艺的研究并有少量生产，以后都陆续停止了这方面工作，也不再生产 SiC 晶须产品。目前只有日本东海碳素公司还有生产和商品出售。

β-SiC 晶须为立方晶系，沿［111］方向生长，侧面为［220］面。一般晶须含有大量位错，表面有约1～2 nm 起伏，通常呈竹节状。断面大多数为正三角形，少量为正六边形。其中日本东海碳素公司的 TWS 型 β-SiC 晶须基本性能见表10.4-2。目前，β-SiC 晶须的制备工艺及其晶体结构、表面性质等的研究比较完备。此外，Si_3N_4 晶须、Mullite 晶须的制备也有研究报道。表10.4-3是几种常见的陶瓷晶须的基本性能。

表 10.4-2　β－SiC 晶须的性能

直径	0.1～0.5 μm
长度	30～100 μm
长径比	50～200
密度	3.19 g/cm^3
体积密度	0.1 g/cm^3
抗张强度	3～14 GPa
抗张模量	400～700 GPa

表 10.4-3　几种典型晶须的基本性能

晶须种类	熔点 /℃	密度 $\rho/g\cdot cm^{-3}$	强度 σ_f/GPa	弹性模量 E/GPa	线胀系数[①] $\alpha/10^{-6}K^{-1}$
β－SiC	2 690[②]	3.21	16～23	580	4.5
Si_3N_4	1 900[②]	3.18	9.7	387	3.4
Al_2O_3	2 040	3.96	14.5	436	8.8
BeO	2 570	2.85	9.2	352	9.2
B_4C	2 450	2.52	9.7	492	4.5
C	3 650[②]	1.66	13.8	10	—
Mullite	1 850[②]	3.16	—	220	5.2
TiC	—	4.9	—	430	7.5

① 温差范围为20～1 000℃；② 升华温度。

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

2　晶须的增韧机理及其影响因素

晶须在陶瓷基体中一般呈无规则分布，尺寸比较小，因此其增韧机理与连续纤维增韧陶瓷基复合材料相比，晶须的增韧作用更加复杂。主要的增韧机理如下。

2.1　晶须的增韧机理

（1）晶须桥联增韧（Whisker bridging toughening）

在连续纤维增韧陶瓷基复合材料中，纤维具有明显的桥联作用，而在晶须增韧陶瓷基复合材料体系中，晶须也存在桥联作用，甚至在陶瓷基体中存在长柱状晶、具有延展性的金属颗粒或其他可产生塑性变形的相，都可能存在桥联机制。

P.F.Becher 等人对晶须增韧陶瓷基复合材料中裂纹扩展过程进行了观察，发现在裂纹尖端附近存在晶须桥联的现象，提出了晶须桥联增韧的模型，见图 10.4-1。

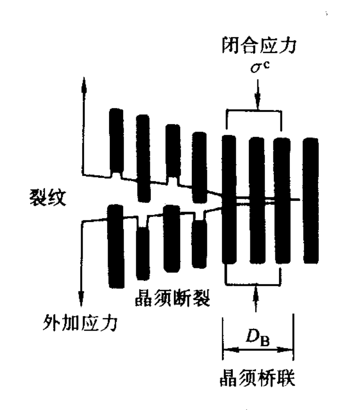


图 10.4-1　裂纹尖端附近晶须的桥联作用及裂纹尾部拔出现象

如图 10.4-1 所示，在裂纹尖端附近 D_B 区域内，基体已经开裂，但晶须没有断裂，在裂纹面上产生闭合应力 σ^c，缓和了裂纹尖端的应力集中，阻止了裂纹的扩展，从而达到增韧作用。

采用高强度的晶须，提高晶须的半径和体积分数，提高复合材料与晶须的弹性模量比以及基体与界面的应变能释放率比，都有利于改善复合材料的断裂韧性。

（2）晶须的拔出效应（Whisker pull - out toughening）

由于晶须的尺寸很小，在裂纹尖端架桥的晶须受到裂纹张口应力的作用，可能会拔出或局部拔出，在拔出过程中，通过晶须和基体之间界面的摩擦，消耗了大量的断裂能，从而起到增韧补强的作用，如图 10.4-2 所示。

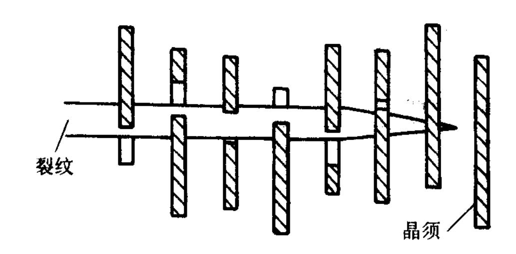


图 10.4-2　晶须拔出增韧机理示意图

根据晶须的拔出增韧机理，提高晶须的强度、半径、体积分数，有利于提高晶须的拔出增韧作用。晶须的拔出增韧作用与复合材料界面的物理化学相容性是紧密相关的。只有在界面结合力适中的条件下，才能使晶须有效地拔出。

（3）裂纹偏转增韧（Crack Deflection）

裂纹偏转增韧是考虑裂纹遇到刚性颗粒或晶须产生非平面裂纹效应的一种增韧机理。当裂纹尖端遇到弹性模量比基体大的第二相时，裂纹可偏离原来前进的方向，发生倾斜或扭曲，沿两相界面扩展。在基体中加入高弹性模量的晶须或颗粒均存在裂纹偏转效应。这种非平面的断裂比平面断裂产生更大的断裂表面，因而能吸收更多的能量，起到增韧作用。Faber 和 Evans 最早提出了裂纹偏转增韧的力学模型，如图 10.4-3 所示。

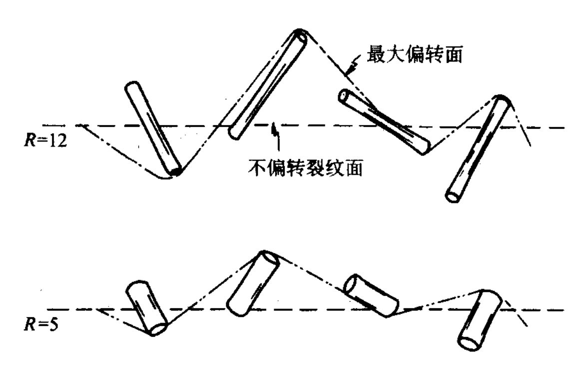


图 10.4-3　裂纹遇晶须发生偏转模型（R：晶须长径比）

裂纹偏转增韧效果的影响因素主要有：①随着晶须长径比的增大，增韧效果增大，但提高的相对幅度却呈减小趋势；②当晶须长径比一定时，晶须的增韧效果随晶须含量增大而增大；③与基体的弹性模量有关，晶须的弹性模量必须大于基体的弹性模量，才能保证裂纹发生偏转，而不是越过晶须；④ 晶须的增韧效果还与晶须相对于裂纹面的取向有关，一般来说晶须呈一维分布时，其增韧效果比二维分布时好，而分布二维分布的增韧效果又比三维分布时好。

（4）微裂纹增韧机理（Microcracking Toughening）

在晶须增韧陶瓷基复合材料中，由于晶须与基体的线胀系数不同，当材料从烧结温度降到室温时，不可避免地会产生局部残余应力，当残余应力大于某一数值时，将导致微裂纹的产生。微裂纹将对主裂纹产生“屏蔽”作用，而起到增韧效果。

在晶须增韧陶瓷基复合材料中，微裂纹主要分布在晶须的周围。微裂纹区的尺寸和晶须体积分数有关。

以上分别对晶须桥联作用、晶须拔出、裂纹偏转及微裂纹增韧等四种模型进行了讨论。对于特定的体系，几种机制可能同时存在，晶须的增韧作用往往是几种机制共同作用的结果，至于哪一种增韧机制起主要作用，与晶须的强度和尺寸、基体的性质、界面的结合状态有关。

2.2　晶须增韧机理及其影响因素

对于上述四种晶须的增韧机理，不论是哪一种或几种增韧机理起作用，影响因素都很多，这里对于几个主要的影响因素进行讨论。

（1）晶须半径 r

如前所示，在裂纹尖端，桥联区的宽度 D_B 与晶须的半径成正比，因此，晶须的桥联增韧作用随晶须半径的增大而增大。

在晶须拔出过程中，对于一定的晶须含量及外加载荷，晶须所受的剪切应力，随晶须半径的增大而增大，晶须拔出的长度也越大，增韧效果也越好。

根据 Faber 和 Evans 的裂纹偏转增韧机理，晶须的增韧效果与晶须的绝对尺寸无关。这一理论的前提是主裂纹所遇到的所有晶须都不直接断裂，裂纹沿界面扩展，并发生偏转。这一前提只有在界面结合力足够低的条件下才成立。一般地，晶须半径愈大，裂纹发生偏转的可能性就增大。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

因此，从增韧机理理论而言，晶须的半径愈大，增韧效果愈显著。但是，晶须的半径愈大，复合材料烧结的难度也愈大，可能导致材料缺陷的尺寸增大，使复合材料强度下降。因此从增强的角度考虑，晶须直径不宜太大。

（2）晶须强度 σ_f^w

不论是晶须桥联增韧机理，还是晶须拔出机理起作用，增韧效果与晶须的强度成正比。对于裂纹的偏转增韧效应，提高晶须的强度，可以降低晶须直接断裂的概率，增强裂纹偏转的效应。因此，不论是哪一种增韧机理起作用，采用高强度的晶须都是有利的。Tiegs 等发现采用含有孔洞缺陷的晶须，增韧效果比较差，因为含有孔洞缺陷的晶须强度较低。

（3）弹性模量 E

根据晶须桥联及拔出增韧机理，提高复合材料的弹性模量 E_c，有助于提高复合材料的断裂韧性。根据式 $E_c=(1-V_f)E_m+V_fE_w$，可知提高基体的弹性模量 E_m，导致复合材料的弹性模量的增大，有利于晶须的增韧作用，这一点已为实验所证实。

（4）基体的性质

复合材料的断裂韧性可用下式表示：

$$K_{IC}^c=K_{IC}^m+\Delta K_{IC}^w \tag{10.4-1}$$

式中，K_{IC}^c为复合材料的断裂韧性；K_{IC}^m为基体的断裂韧性，ΔK_{IC}^w为晶须的增韧值。复合材料的断裂韧性与基体的性质是密切相关的。P.F.Becher 对 $SiCw/Al_2O_3$ 的研究发现该复合材料的断裂韧性随 Al_2O_3 基体晶粒尺寸的增大而增大。这一方面是因为粗晶粒的 Al_2O_3 基体具有比细晶粒所引起的裂纹偏转的效应与晶须增韧存在协同作用，从而提高了晶须的增韧效果。P.D.Shalek 及 C.K.Chu 等人对 $SiCw/Si_3N_4$ 复合材料的研究表明，当 Si_3N_4 基体晶粒充分生长成粗的长柱状晶粒时，SiC 晶须可与 Si_3N_4 晶粒的自增韧产生协同增韧，提高增韧值。因此，优化 Si_3N_4 基体的纤维结构是改善 $SiCw/Si_3N_4$ 复合材料断裂韧性的重要途径之一。

（5）界面的性质

不论是哪一种增韧作用，界面的性质都是至关重要的。如果界面结合力太强，裂纹在扩展的过程中遇到晶须，晶须就要断裂，达不到增韧的目的。如果界面结合力很弱，那么晶须就不能承受载荷，晶须通过界面解离、桥联、拔出消耗的能量很小，所以达到的增韧效果也很小。因此，界面的结合力是晶须实现有效增韧的关键因素，一般要求界面结合力比较适中。

3　晶须方位角与增韧机理的关系模型

晶须增韧可能表现出与连续纤维增韧类似的拔出行为。但是，一个很大的不同，晶须在基体中随机地分散而不像纤维那样规则地排列。这种随机分散导致了晶须增韧机制的多样性和复杂性，即使存在与纤维拔出行为所要求的类似的晶须/基体界面结合状态，如果晶须轴向与裂纹面法线方向不平行，拔出行为可能受到阻碍，而发生晶须折断或晶须根部附近的材料基体损坏。

尽管目前的晶须增韧模型提供了某些重要的分析结果，但是涉及到晶须增韧机理的一些基本问题，特别是晶须随机分布所致的增韧机制、行为的变化等，还没有深入系统地研究。本研究在以往晶须增韧机理的基础上，着重研究了晶须的方位角对增韧机制的影响，从理论上导出了在不同晶须方位角的情况下晶须可能存在的三种增韧模式：晶须折断、晶须拔出和基体损伤，并从实验中得到了证实。

3.1　晶须的受力行为

图 10.4-4 是对于Ⅰ型基体裂纹尖端后方尾流区内架桥晶须受力状况的基本理解和分析的图示。S 表示与基体裂纹面法线方向平行的作用于晶须上的拉力，S_t、S_n 分别是平行和垂直于晶须轴向的分力，θ 是晶须面轴向与 S 方向的夹角（方位角），u 是基体裂纹张口位移，L_{db}是解离长度，L_d 是约束长度（晶须在裂纹面内侧方向埋入长度）。

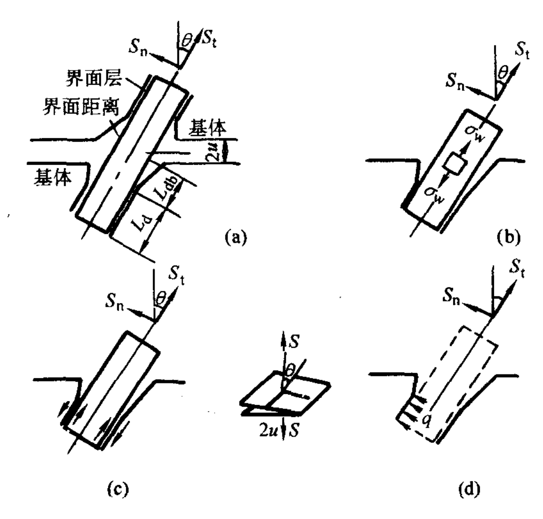


图 10.4-4　Ⅰ型基体裂纹尖端后方尾流区内架桥晶须受力状况

根据晶须受力情况可以推导出晶须受拉应力 σ_w，晶须/基体界面切应力 τ 以及基体受拉应力 σ_m 三个公式，其表达式如下。

1）晶须在基体中受到的最大拉应力 σ_w、与裂纹张口位移 u 及晶须方位角 θ 之间的关系：

$$\sigma_w=\frac{E_w u}{L_{db}\cos\theta}\left[\frac{1+8\left(\frac{L_{db}}{R}\right)\tan\theta}{1+4\left(\frac{L_{db}}{R}\right)^2\tan^2\theta}\right] \tag{10.4-2}$$

2）晶须受拉时在晶须/基体界面上的切应力 τ 与裂纹张口位移 u 及晶须方位角 θ 之间的关系：

$$\tau=\frac{E_w u\ (\cos\theta-\bar{\omega}\sin\theta)}{2L_d\left[\left(\frac{L_{db}}{R}\right)\cos^2\theta+4\left(\frac{L_{db}}{R}\right)^3\sin^2\theta\right]} \tag{10.4-3}$$

3）在界面上基体承受的最大拉应力 σ_m 与裂纹张口位移 u 及晶须方位角 θ 之间的关系：

$$\sigma_m=\frac{E_w\alpha u\sin\theta}{L_d\ (\tan\alpha-\alpha)\ \left[\left(\frac{L_{db}}{R}\right)\cos^2\theta+4\left(\frac{L_{db}}{R}\right)^3\sin^2\theta\right]} \tag{10.4-4}$$

3.2　晶须方位角与破坏模式

式（10.4-2）～式（10.4-4）表明，对于给定的参数 G_m、G_i、E_w、晶须的长/径比 L/R，作用在晶须上的最大拉应力 σ_w、晶须/基体界面上的剪切应力 τ 和晶须根部附近基体上的最大拉应力σ_m 对裂纹张口位移 u 的响应依晶须方位角θ 的依赖性。设 σ_{wc}、τ_c、σ_{mc}分别为 σ_w、τ、σ_m 的破坏临界值（强度），晶须破坏模式将与首先达到的临界值相对应。图 10.4-5 显示了晶须破坏模式与晶须方位角 θ 的关系：图中模式－Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ分别指示晶须破坏的三种基本模式。这个关系指出，对应裂纹张口位移 u 的增加，如果 θ 较大，晶须根部基体将首先破坏，晶须拔出仅在 θ 很小的情况下才能发生，在大 θ 的范围内，晶须以模式Ⅰ破坏，即拉（折）断。

从晶须的受力状态，导出了作用于晶须上的最大拉应力

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

σ_w、晶须/基体界面上的剪切应力 τ 和晶须根部附近基体上的最大拉应力 σ_m 与裂纹张口位移 u 和晶须方位角的关系，由此得出了在晶须补强陶瓷基复合材料体系中，晶须可能存在的三种增韧模式：模式Ⅰ—晶须拉（折）断、模式Ⅱ—晶须拔出、模式Ⅲ—基体损伤，如图 10.4-6 所示。

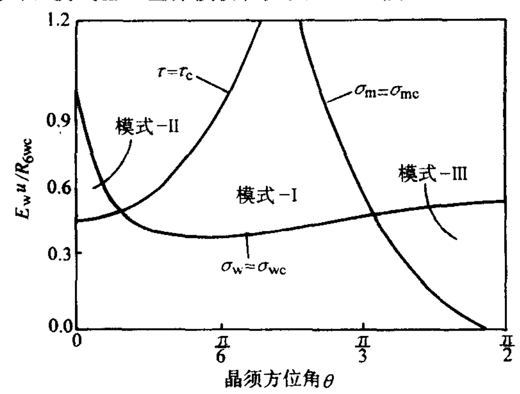


图 10.4-5 晶须破坏模式与晶须方位角 θ 的关系

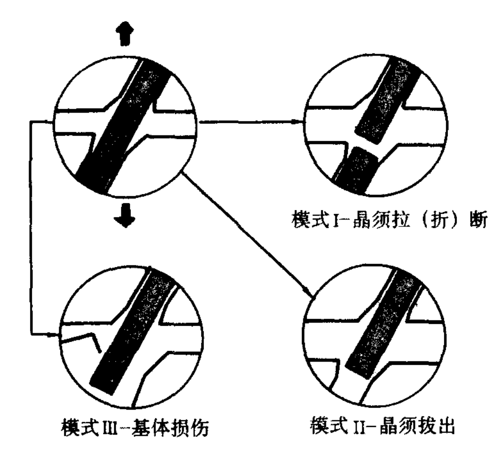


图 10.4-6 晶须增韧作用的三种基本模式

4 晶须定向排布及其复合材料的性能

晶须的增韧作用主要有裂纹偏转、晶须桥接和晶须拔出等机理。在这些增韧机理中，一个重要的影响因素就是晶须的方位角。对晶须桥接和晶须拔出机理来讲，在复合材料受力断裂时，只有那些垂直于裂纹面的晶须才能起到较如增韧的作用，而大量倾斜的或平行于裂纹面的晶须所起的作用较小或不起作用，这也许是晶须复合材料中晶须所起的作用不是很显著的一个重要原因。因此，如果能实现晶须的定向排布或折优取向，那么有可能改善晶须复合材料在某些方向上的性能，使这些方向上能够充分地发挥晶须的增韧和补强的作用。

通过在成形过程中控制晶须的方位角，使晶须定向排布，可以提高晶须的增韧和补强作用，从而提高复合材料的力学性能。

4.1 晶须定向排布技术

晶须是微小的单晶体，不能像纤维那样进行宏观的定向排布，因此一般采用一些特殊的成形技术使之定向排布。主要采用挤制成形（Extrusion）工艺使晶须定向排布，这种成形方法能使晶须产生很好的一维定向效果。

具体工艺过程：选择聚乙烯醇（PVA）作为黏合剂，并加入甘油为增塑剂，液体石蜡为润滑剂。用轧膜的方法进行混料炼泥，得到均匀、气孔少、可塑性好的泥料。将泥料中含水率控制在 18%（质量分数）左右时较为合适挤制。挤制成形可以挤出丝状或薄片状坯体。

4.2 晶须定向度的表征方法

晶须定向度的表征方法有很多种，可采用形貌观察法（SEM 法）对晶须定向情况进行定性评价，并通过 X 射线衍射（XRD）对晶须定向度进行定量的评价。

因为 β-SiC 晶须的生长方向是 <111>。在 $SiCw/Si_3N_4$ 复合材料中，β-SiC 晶须的加入量一般在 30% 以下，所以在进行 XRD 测试的时候，只可精确测出 β-SiC 晶须的两个主要的特征峰（111）和（220）的强度，其他的衍射峰的强度都很弱，因此可以采用 I_{220} 和 I_{111} 这两个衍射峰的相对强度来表征晶须的定向度。为此，汪长安提出了一种晶须定向度的定量的表征方法，晶须定向度 F 可按以式（10.4-5）进行计算。关于公式的推导过程作者在其他文章中有较详细的叙述，这里不再赘述。

$$F = 1 - \frac{2}{3} \times \frac{(I_{111}/I_{220})_i}{(I_{111}/I_{220})_{random}} \tag{10.4-5}$$

式中，i 表示实际的样品，random 表示晶须混乱排布的样品。

当晶须完全混乱分布（random）时，晶须长轴在空间某一方向上 ±45°空间角的范围内积分概率为 1/3，所以定向度 $F=1/3$；

当晶须在某一方向上完全定向排布（Unidirectional orientation alignment）时，如果衍射样品的表面与 β-SiC 晶须的 <111> 方向平行，则（I_{111}/I_{220}）→0，f→1。

这种定义能够直接、定量地反映晶须的定向度，测量和使用都较为方便。

4.3 晶须定向排布对 $SiCw/Si_3N_4$ 复合材料的影响

（1）晶须定向排布对 $SiCw/Si_3N_4$ 复合材料的烧结性能的影响

β-SiC 晶须是具有很大长径比的单晶体，在以往的制备工艺过程中，晶须基本上呈混乱分布，晶须容易发生架桥和团聚现象，形成网格状结构，而 Si_3N_4 体系在烧结过程中是靠烧结助剂形成液相进行流动传质来达到烧结致密化，这种网格状结构使 $SiCw/Si_3N_4$ 复合材料的烧结致密化阻力增大。如果晶须能够定向排布，则 $SiCw/Si_3N_4$ 复合材料在烧结过程中，形成了流动传质的通道，大大地减小了烧结致密化的阻力，提高了烧结性能。图 10.4-7 晶须定向排布引起 $SiCw/Si_3N_4$ 复合材料烧结线收缩率的各向异性。

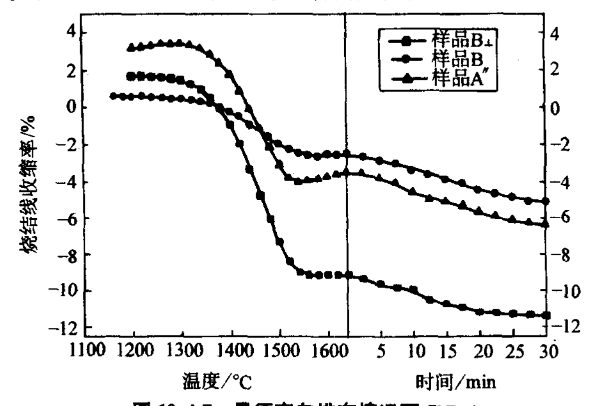


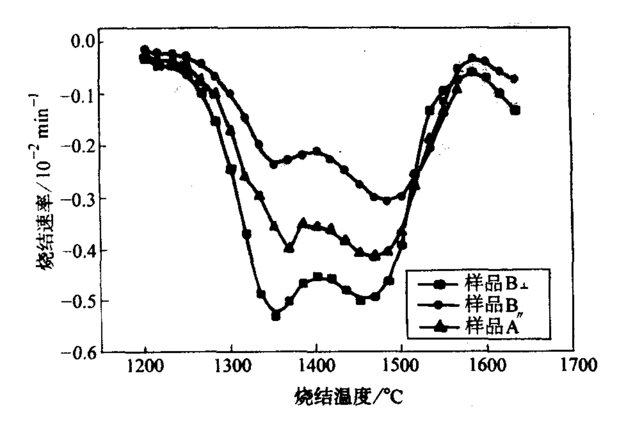
图 10.4-7 晶须定向排布情况下 $SiCw/Si_3N_4$ 复合材料的烧结线收缩率

样品 A—晶须混乱分布的样品

样品 B⊥—晶须定向排布，垂直于定向排布的方向；

样品 B∥—晶须定向排布，平行于定向排布的方向

晶须定向排布不仅引起 $SiCw/Si_3N_4$ 复合材料烧结线收缩率的各向异性，而且还会提高该材料的可烧结性（烧结速率）。图 10.4-8 是在不同升温速率情况下晶须定向排布对 $SiCw/Si_3N_4$ 复合材料烧结速率的影响曲线。



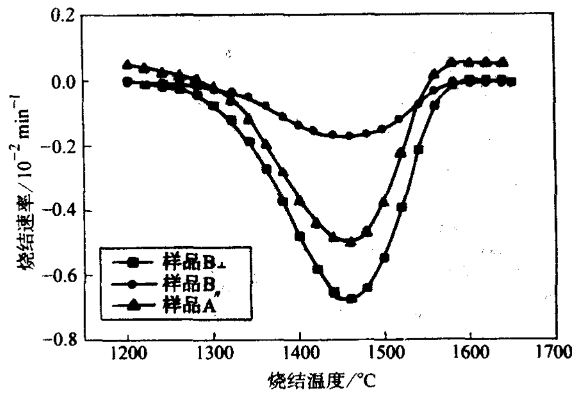


图 10.4-8　晶须定向排布情况下 $SiCw/Si_3N_4$ 复合材料烧结速率

样品 A、$B_{\perp}$、$B_{//}$ 说明同图 10.4-7

可以看出，晶须定向排布的样品仍然出现了明显的烧结速率的各向异性，而且在垂直于晶须定向排布的方向上，烧结速率快于晶须完全混乱分布的样品；在平行于晶须定向排布的方向上，烧结速率低于晶须完全混乱分布的样品。

晶须定向排布明显地提高了材料的可烧结性具体表现出以下三个方面的作用：①在相同晶须加入量的情况下，晶须定向排布可提高烧结体的密度；②晶须定向排布可增大晶须的加入量，从而可以最大可能地发挥晶须的增韧补强作用，如图 10.4-9 所示；③在相同晶须加入量的情况下，可降低烧结助烧剂的含量，从而有利于提高该材料的高温性能，如图 10.4-10 所示。

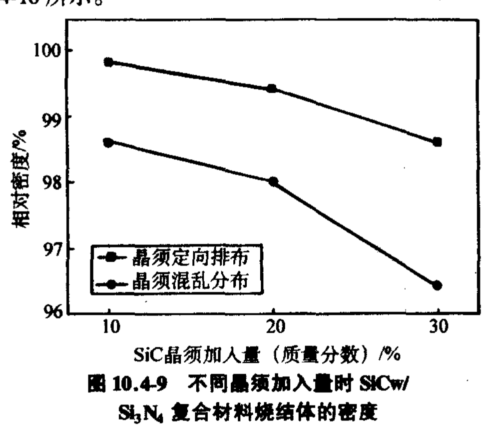


图 10.4-9　不同晶须加入量时 $SiCw/Si_3N_4$ 复合材料烧结体的密度

(2) 晶须定向排布对 $SiCw/Si_3N_4$ 复合材料的力学性能的影响

通过采用不同的成形工艺（表 10.4-4），得到不同晶须定向度的坯体，然后再在 1 820℃/10 × 101.322 $kPaN_2$/22 MPa 压力下热压烧结 1.5 h。将烧结体沿着晶须定向的方向切割，研究不同晶须定向度的 $SiCw/Si_3N_4$ 复合材料的室温力学性能，结果如表 10.4-4。

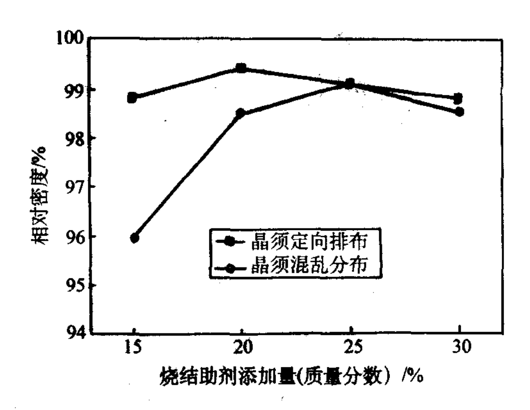


图 10.4-10　不同添加量的烧结助剂下 $SiCw/Si_3N_4$ 复合材料烧结体的密度［晶须加入量为 20%（质量分数）］

表 10.4-4　不同晶须定向度的 $SiCw/Si_3N_4$ 复合材料力学性能

试样编号	制备工艺	相对密度/%	晶须定向度	抗弯强度/MPa	断裂韧性/MPa·m$^{1/2}$
A1	一般的热压烧结	98.0	0.459	820.67 ± 99.7	7.74 ± 0.22
A2	轧膜成形	98.5	0.580	878.01 ± 68.44	8.33 ± 0.49
A3	流延法成形	99.2	0.724	980.99 ± 75.73	8.68 ± 0.57
A4	挤制成形（薄片）	99.0	0.765	960.16 ± 85.83	9.86 ± 0.63
A5	挤制成形（丝）	99.4	0.855	1038.24 ± 98.27	10.67 ± 0.96

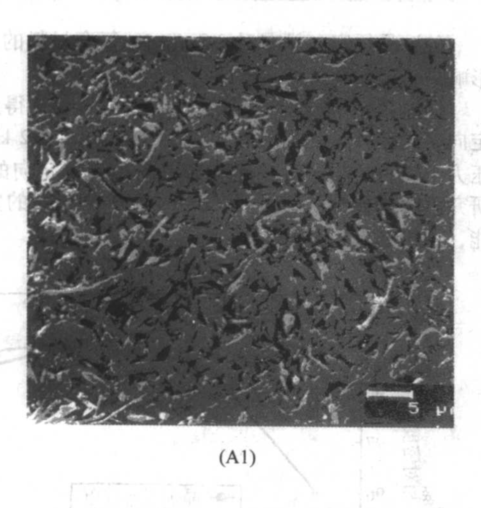
从实验结果可以看出，随着晶须定向度的增大，抗弯强度和断裂韧性都逐渐增加，从 A1 ~ A5 号，晶须定向度从 0.382 变化到 0.81，抗弯强度提高了 220 MPa，约提高了 26.5%，断裂韧性提高了 3 MPa·m$^{1/2}$，提高了约 40%。说明晶须定向排布能同时较大幅度地提高 $SiCw/Si_3N_4$ 复合材料的强度和韧性，解决了以往在晶须增韧陶瓷基复合材料的研究中出现的强度和韧性二性背离的问题。

图 10.4-11 分别是不同成形方法所得到的 $SiCw/Si_3N_4$ 复合材料的表面形貌 SEM 照片，从图中可以看出从 A1 ~ A5，复合材料中晶须定向度逐渐增加。

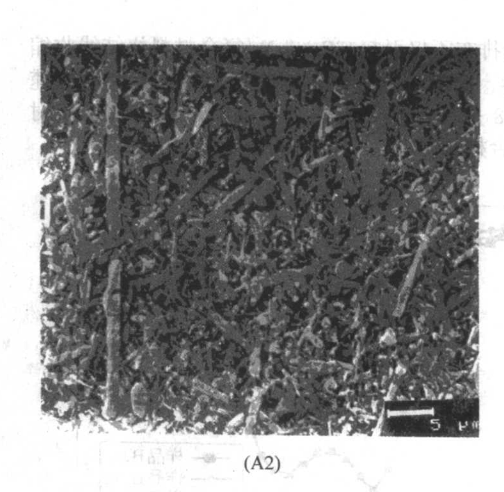
(3) 晶须定向排布提高了 $SiCw/Si_3N_4$ 复合材料抵抗破坏的能力

表 10.4-5 是不同晶须定向度的 $SiCw/Si_3N_4$ 复合材料样品在 196 N 的载荷下压痕裂纹尺寸和断裂韧性。结果表明，随着晶须定向度的增大，断裂韧性也逐渐提高，说明晶须定向排布有利于提高复合材料的断裂韧性。断裂韧性对应于材料的极限应力场强度因子，是评价材料抵抗破坏的一个因素。断裂韧性越高，材料的抗破坏能力越强，使用的可靠性和安全性越高。

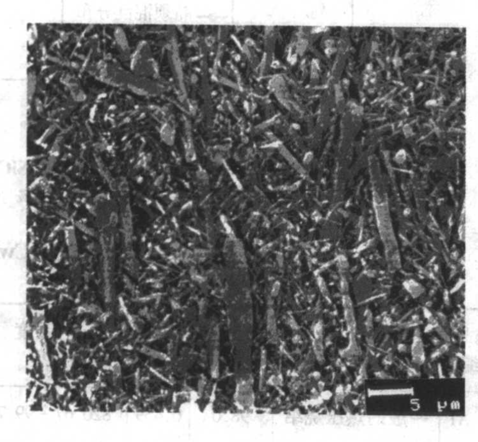
蓝天CAD论坛
CNCAD.NET



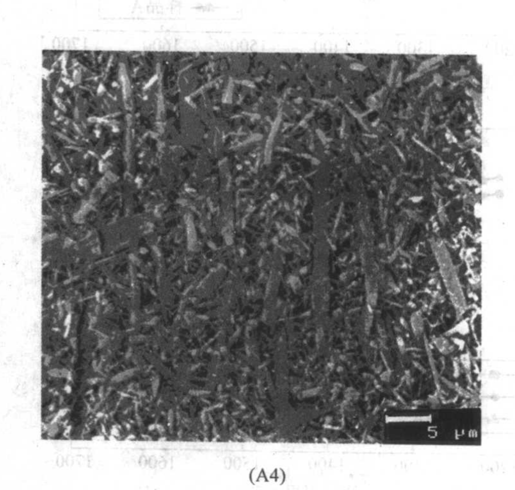
(A1)



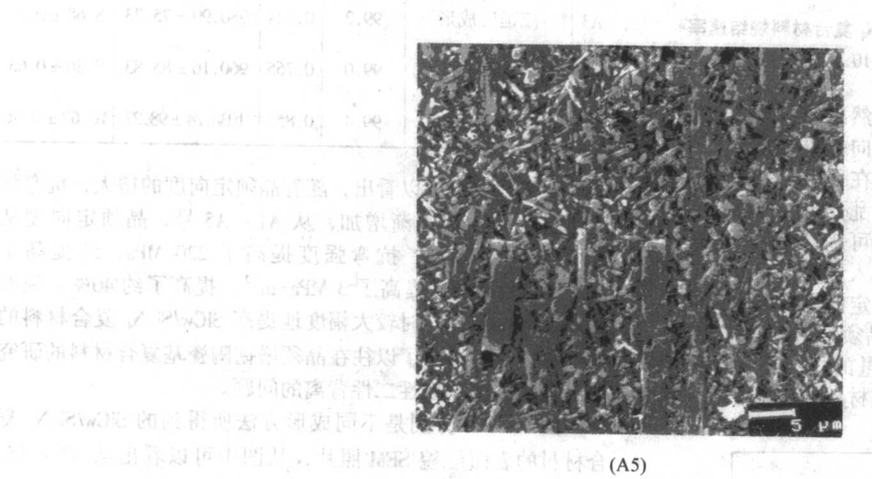
(A2)



(A3)



(A4)



(A5)

图 10.4-11　不同晶须定向度的 $SiCw/Si_3N_4$ 复合材料的表面形貌

表 10.4-5　A1 ~ A5 样品的压痕裂纹长度和断裂韧性

材料序号	晶须定向度	压痕尺寸 $a_o/\mu m$	压痕裂纹尺寸 $c_o/\mu m$	断裂韧性 $K_{IC}/MPa \cdot m^{1/2}$
A1	0.459	176.9	231.04 ± 37.52	6.47
A2	0.580	164.8	172.08 ± 11.03	8.45
A3	0.724	156.4	173.28 ± 20.10	9.39
A4	0.765	152.8	150.42 ± 7.51	9.70
A5	0.855	152.8	152.22 ± 2.76	10.36

从表 10.4-5 还可以看出，随着晶须定向度的增加，在相同的压痕载荷下，所产生的压痕尺寸 a 和压痕裂纹长度 c 都呈减小的趋势。这一点具有很重要的实际意义，说明随着晶须定向度的提高，在相同的外界载荷作用下，材料产生的破坏减小，也就是材料的抗破坏能力增强了。因此，晶须定向排布有利于提高复合材料的抗破坏能力，从而提高了该材料使用的可靠性和安全性。

图 10.4-12 是不同晶须定向度的 $SiCw/Si_3N_4$ 复合材料的阻力曲线（R – curve）。从图中可以看出：

1）尽管晶须定向度不同，但是所有这五种材料均显示

出上升的阻力曲线行为。

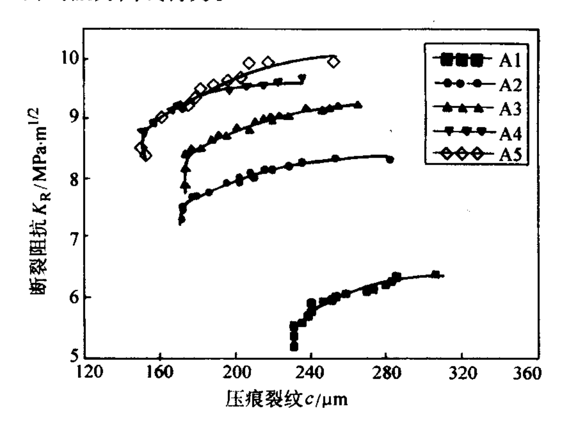


图 10.4-12　不同晶须定向度的 SiCw/Si_3N_4 复合材料的阻力曲线（R-curve）

2）随着晶须定向度的增加，阻力曲线的裂纹扩展门槛值、上限值和复合材料的极限断裂韧性都逐渐提高，经过数学拟合，发现该门槛值和极限断裂韧性都与晶须定向度成较好的抛物线关系。说明晶须定向排布对提高复合材料的断裂韧性和裂纹扩展阻力起到了较大的作用。

3）随着晶须定向度的增加，阻力曲线的归一化裂纹尺寸逐渐提高，经过数学拟合，发现与晶须定向度成线性关系。归一化裂纹尺寸对应于材料内部的作用区尺寸，而在阻力曲线上对应于曲线的上升情况。随着晶须定向度的增大，复合材料内部晶须的作用区尺寸增大，阻力曲线的形状较陡，裂纹扩展阻力随着裂纹扩展增长得较快。

从晶须增韧陶瓷基复合材料的结构分析可知，晶须定向度越高，较小方位角晶须的概率越大，晶须桥接和拔出的概率越大，对晶须增韧效果的贡献越大，因而阻力曲线的门槛值和极限断裂韧性越高，阻力曲线上升得越快；相反，晶须定向度越低，晶须方位角分布越宽，晶须拔出概率减小，对晶须增韧效果的贡献减小，因而阻力曲线的门槛值和极限断裂韧性越低，阻力曲线上升得越缓慢。

（4）晶须定向排布对 SiCw/Si_3N_4 复合材料电学性能的影响

由于 β-SiC 晶须具有半导体特性，而 Si_3N_4 基体属绝缘体，因而在添加晶须的 SiCw/Si_3N_4 复合材料中，电学性能也将会因晶须定向排布而出现明显的各向异性，而且晶须定向排布的程度越高，这种电学性能的各向异性程度也就越高，所以也可以采用这种电学性能的测试来定量地评价晶须定向排布和复合材料各向异性的程度。

同时，复合材料的断裂过程可能会影响到电阻率的变化，随着裂纹的扩展，晶须-基体界面发生解离，晶须被拉（折）断或拔出，材料内部的导电通道将会被破坏，从而使得复合材料的电阻率增大，因而可以通过测定材料电阻率的变化来预测材料的破坏过程。这一点有着很重要的实际意义，因为陶瓷材料具有灾难性破坏的特点，破坏过程很难预测，给使用带来了很大的困难，如果可以通过测定材料的电阻率变化来判断材料内部的裂纹扩展情况，预测材料的使用和破坏情况，那么这将会是无损检测和研究断裂过程一个有效的手段。

1）晶须定向排布的程度对 SiCw/Si_3N_4 复合材料电阻率的影响　将 SiC 晶须的含量固定为 20%（质量分数），测定在不同晶须定向度的状态下，沿着晶须定向排布的方向上 SiCw/Si_3N_4 复合材料的电阻率。实验结果如图 10.4-13 所示。经测定所有实验的样品的相对密度均达到 99%左右，因而复合材料电阻率的变化可以不考虑气孔率的影响。

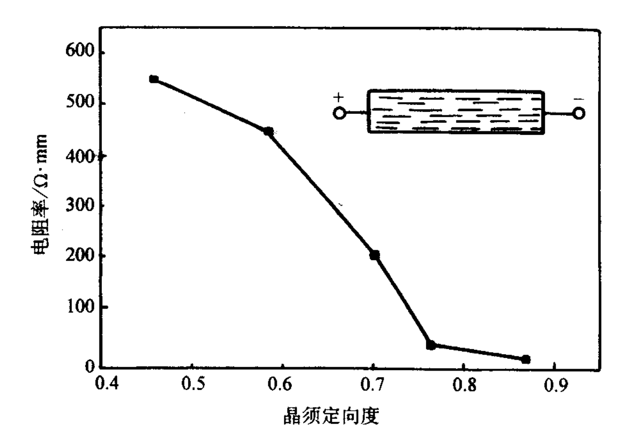


图 10.4-13　SiCw/Si_3N_4 复合材料的电阻率与晶须定向度的关系

从实验结果可以看出，随着晶须定向度的增加，复合材料的电阻率明显降低。当晶须定向度为 0.869 时，复合材料显示了一个很小的电阻率，只有 1.68 Ω·mm，这么小的电阻率很适合电火花线切割加工样品。

2）SiCw/Si_3N_4 复合材料的复阻抗和导电机理的研究实验中测试了不同晶须方位角上 SiCw/Si_3N_4 复合材料的复阻抗，得到如图 10.4-14 所示的复合材料受阻抗图谱。

从图 10.4-14a ~ g 可以看出，在 SiCw/Si_3N_4 复合材料不同方位角上测试的复阻抗图谱中，存在着两个半圆，但是随着晶须方位角的增大，第一个半圆的贡献越来越大，而第二个半圆变得越来越小，以至于在 $\theta = 90°$时，第二个半圆基本上消失。说明在 SiCw/Si_3N_4 复合材料中，主要存在着两种不同的导电组分，第一个半圆代表着一种导电组分，而第二个半圆代表着另一种导电组分，随着晶须方位角的增大，第一种导电组分对复合材料电阻率的贡献越来越大，而第二种导电组分对电阻率的贡献越来越小。

SiCw/Si_3N_4 复合材料的等效电路及导电机理如下。

在 SiCw/Si_3N_4 复合材料中，存在着 Si_3N_4 晶粒、晶界玻璃相和晶须三种物相，其中 Si_3N_4 晶粒和晶界相均为不导电相，因而可以将二者合起来作为基体相，而晶须属于导电相。这样就可以认为在 SiCw/Si_3N_4 复合材料中，存在着不导电的基体相和导电的晶须增韧相。由于 SiCw/Si_3N_4 复合材料的阻抗较大，而且电极采用 In - Ga 电极保证欧姆接触，因此电极的阻抗可以忽略不计。所以，在 SiCw/Si_3N_4 复合材料中，等效电路可以设计成如图 10.4-15 所示。

对于上述的等效电路，可以推导出复阻抗 Z 的表达式：

$$\begin{aligned} Z &= \frac{R_m}{1 + i\omega C_m R_m} + \frac{R_w}{1 + i\omega C_w R_w} \\ &= \left(\frac{R_m}{1 + \omega^2 C_m^2 R_m^2} + \frac{R_w}{1 + \omega^2 C_w^2 R_w^2}\right) - \\ &\quad i\left(\frac{\omega C_m R_m^2}{1 + \omega^2 C_m^2 R_m^2} + \frac{\omega C_w R_w^2}{1 + \omega^2 C_w^2 R_w^2}\right) \end{aligned} \tag{10.4-6}$$

所以，Z 的实部和虚部分别为：

$$实部：\quad Z' = \frac{R_m}{1 + \omega^2 C_m^2 R_m^2} + \frac{R_w}{1 + \omega^2 C_w^2 R_w^2} \tag{10.4-7}$$

当 $\omega \to 0$ 时，　$Z' = R_m + R_w$

当 $\omega \to \infty$ 时，　$Z' = 0$

$$虚部：\quad Z'' = \frac{\omega C_m R_m^2}{1 + \omega^2 C_m^2 R_m^2} + \frac{\omega C_w R_w^2}{1 + \omega^2 C_w^2 R_w^2} \tag{10.4-8}$$

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

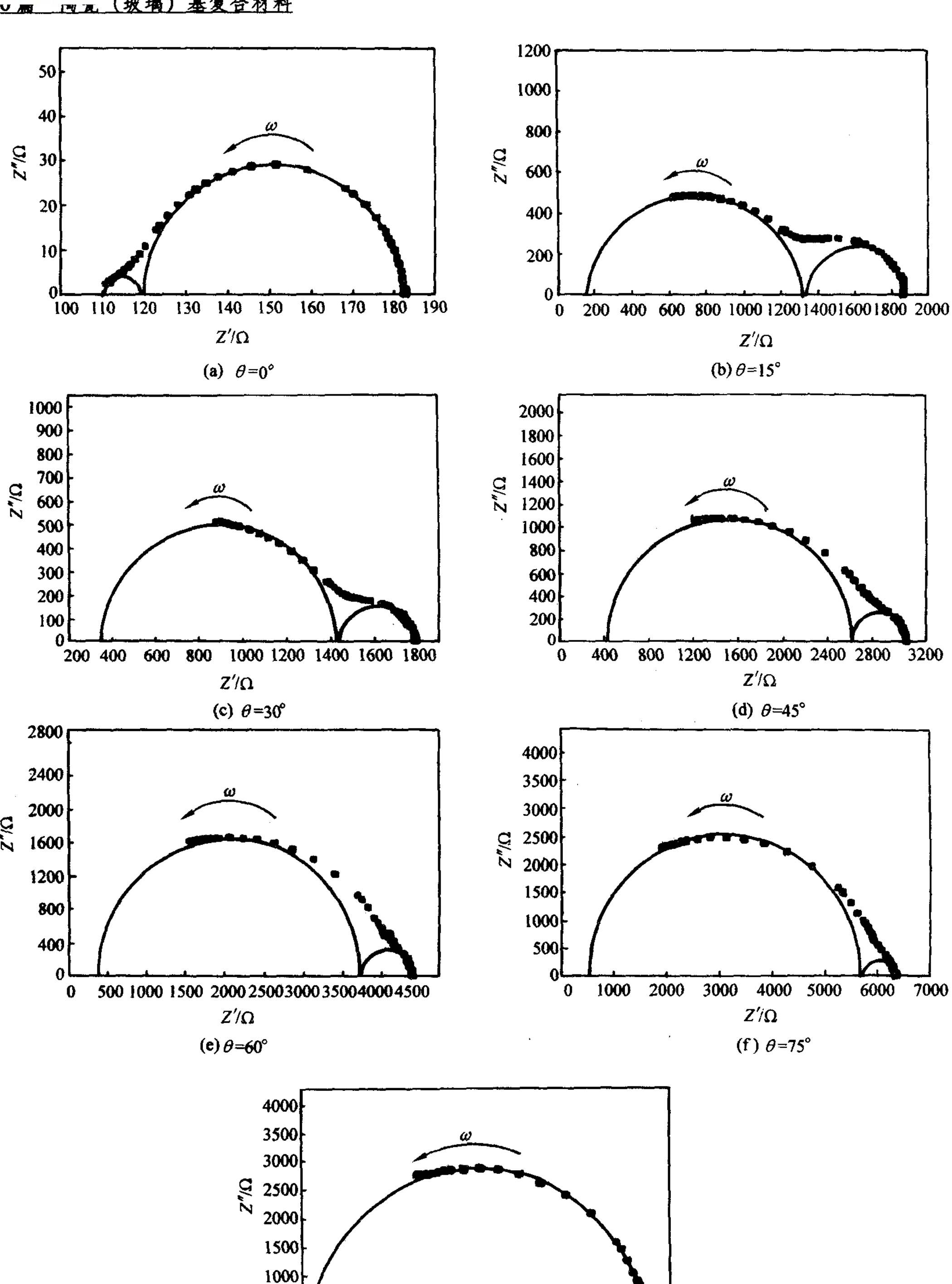


图 10.4-14 不同晶须方位角上 SiCw/Si_3N_4 复合材料的复阻抗图谱

所以，等效电路图 10.4-15 所对应的复阻抗图如图 10.4-16 所示。图 10.4-14 中有两个半圆，第一个代表基体相，第二个代表晶须相，从 x 轴上的截距可以求出 R_m 和 R_w。

从图 10.4-16 的一系列复阻抗图可以看出，第一个半圆对应于基体对复阻抗的贡献，其在 x 轴上的截距分别为 R_m，而第二个半圆对应于晶须对复阻抗的贡献，其在 x 轴上的截距为 $R_m + R_w$。所以，根据图 10.4-14 可以得出不同晶须方位角上 SiCw/Si_3N_4 复合材料的 R_m 和 R_w，分别列于表 10.4-6 中。

从实验结果可以看出，随着晶须方位角的增大，SiCw/Si_3N_4 复合材料的总电阻逐渐增大，其中基体相的电阻越来越大，说明基体相对总电阻的贡献逐渐增大；而导电相晶须的电阻贡献越来越小，说明晶须对总电阻的贡献越来越小。根据本文作者的研究，晶须方位角为 θ 时，其电阻率将减小

一个系数 $\cos^2\theta$。因而，随着晶须方位角的增大，晶须对复合材料的电阻率贡献越来越小；相应地，基体对复合材料电阻率的作用越来越大。

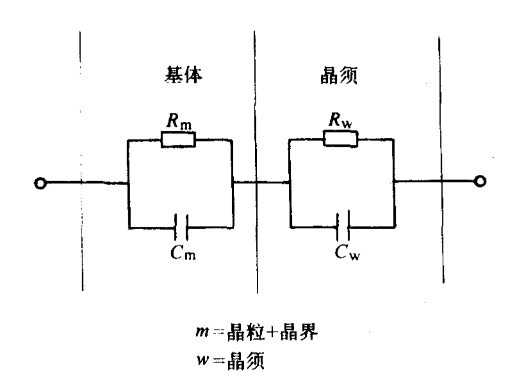


图 10.4-15　$SiCw/Si_3N_4$ 复合材料的等效电路

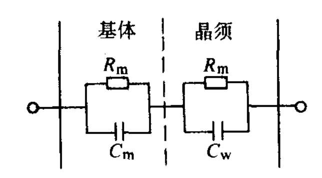


图 10.4-16　$SiCw/Si_3N_4$ 复合材料的等效电路及复阻抗图

表 10.4-6　不同晶须方位角上 $SiCw/Si_3N_4$ 复合材料的基体和晶须的电阻和总电阻

方位角	0°	15°	30°	45°	60°	75°	90°
R_m/Ω	119	1 335	1 430	2 610	3 728	5 695	6 616
R_w/Ω	64	531	363	513	670	658	—
总电阻/Ω	183	1 866	1 793	3 123	4 398	6 353	6 615

5　常见的晶须补强增韧陶瓷基复合材料

5.1　晶须补强增韧 Al_2O_3 陶瓷基复合材料

氧化铝具有熔点高（2 050℃）、硬度大（莫氏硬度 9）、化学稳定性好的优点，是迄今为止用途最广泛的陶瓷材料之一，在高技术结构陶瓷领域拥有最广阔的市场。但其强度和断裂韧性仍较低，因而它成为陶瓷复合材料最先选定的基质。1984 年，美国 Oak Ridge 国家实验室的 Becher 和 Wei 首先报道了 20%（体积分数）$SiCw/Al_2O_3$ 复合材料最大三点弯曲强度 800 MPa，最大断裂强度因子为 8.7 $MPa\cdot m^{1/2}$，比纯基质 Al_2O_3 K_{IC} = 4.6 $MPa\cdot m^{1/2}$ 提高了近 90%。接着 Tiegs 和 Becher 探讨了无压烧结 $SiCw/Al_2O_3$ 的可能性，结果表明，降低晶须长径比，优化氧化铝原料颗粒度和加入合适助烧剂，有利于使密度提高。有助烧剂 1 700 ~ 1 800℃液相烧结，晶须含量小于 10%（体积分数）时体积密度可达 95%，无封套热等静压热压相对密度可 > 98%，但 SiC 晶须体积分数超过 10%时，致密化困难。Satoshilio 等人通过热压方法，提高热压温度至 1 850 ~ 1 900℃，提高了高晶须含量复合材料的致密度。SiC 晶须质量分数与力学性能的关系研究显示，质量分数 40%以下，断裂韧性随 SiCw 含量升高而升高，弯曲强度在 30%（质量分数）时达最大。断口观察表明当 SiC 晶须质量分数高达 40%（质量分数）时，容易造成晶须结团，成为断裂源。材料力学性能强烈取决于晶须的分布。Sawyer et al 进一步优化制备工艺，在 SiC 晶须表面涂层 C，使 $SiCw/Al_2O_3$ 复合材料 K_{IC} = 10.9 $MPa\cdot m^{1/2}$。

Govila 测定了 15%（体积分数）$SiCw/Al_2O_3$（含（质量分数）≤0.5%MgO + ≤5%Y_2O_3）的高温强度和 weibull 模数（m 值），纯 Al_2O_3 m = 6，复合材料 m = 10，800℃以前，纯 Al_2O_3 和复合材料强度与温度无关，而 800℃以后则复合材料的强度随温度升高而衰减，1 400℃出现明显的蠕变，晶界玻璃相软化。Poher 等人进一步测定了 15%（体积分数）$SiCw/Al_2O_3$ 复合材料的高温蠕变，结果蠕变活化能为 450 $kJ\cdot mol^{-1}$，蠕变系数 n（$\varepsilon=\sigma^n$）为 5，而纯 Al_2O_3的 n 为 2。可见 SiCw 改善了 Al_2O_3 的抗蠕变性能。Becher 和 Tiegs 对 $SiCw/Al_2O_3$ 复合材料高温性能的研究特别指出，温度高于 1 100℃后，暴露在空气中的 $SiCw/Al_2O_3$ 界面，有 Al_2SiO_5 和 $Al_6Si_2O_{13}$新相生成。说明氧化气氛中界面化学不稳定性。

除上述晶须补强 Al_2O_3 复合材料外，还有颗粒补强 Al_2O_3 如 TiC（p）/ Al_2O_3，SiC（p）/TZP，Mullite（p）/ Al_2O_3 复合材料，ZrO_2 相变增韧 Al_2O_3 复合材料及其在上述相变增韧和颗粒补强 Al_2O_3 基础上进一步用 SiC 晶须补强的报道。尤其是相变增韧、颗粒补强和 SiC 晶须的协同作用，改善 Al_2O_3 力学性能尤其显著，Kodama 等人研究的质量分数为 20% SiCw + 10% SiC（P）+70% Al_2O_3 复合材料弯曲强度最高达 980 MPa，断裂韧性为 12.8 $MPa\cdot m^{1/2}$。Jamesc 报道 Al_2O_3（含 ZrO_2）复合材料 K_{IC}达 10.6 $MPa\cdot m^{1/2}$，比基质 ZTA 高4 $MPa\cdot m^{1/2}$，显示了叠加效果。然而这种应力诱导相变增韧效果至 800℃左右增韧效果增韧丧失殆尽。N.Claussen 等用 m-ZrO_2 代替四方氧化锆，变应力诱导相变增韧和晶须补强协同为微裂纹和晶须补强协同，结果显示了良好的高温增韧效果。

综合上述文献，$SiCw/Al_2O_3$ 复合材料具有良好的高温强度，800 ~ 1 000℃不衰减。晶须补强与 ZrO_2 相变增韧机理协同，可获得室温良好的力学性能，而晶须与颗粒补强和微裂纹机理协同，可提高高温力学性能。由于 1 000℃以上 SiC 氧化，界面发生化学反应，性能下降，所以改善晶须的抗氧化性，也是研究发展的方向之一。

5.2　晶须补强 Si_3N_4 陶瓷基复合材料

Si_3N_4 是 20 世纪 60 年代后发展起来的人工合成材料，具有很高的强度，硬度和抗热冲击性，广泛用于制造陶瓷密封环，陶瓷轴承，发动机部件。Si_3N_4 的重要特点是高温强度衰减，1 400℃时仍能保持 500 MPa，但断裂韧性较低，约 2.9 MPa，所以自晶须出现以来，立即用来增韧 Si_3N_4。Buljan 等人报道了加入 30%（体积分数）SiCw 后 $SiCw/Si_3N_4$ 复合材料的室温断裂韧性提高了 40%，强度提高了 25%。Singh 等人也报道了 SiCw 同时改善 Si_3N_4 强度和韧性。Shalek 等人研究了 SiC 晶须添加量对热压 $SiCw/Si_3N_4$ 复合材料力学性能的影响，随 SiCw 含量从 10%（体积分数）上升到 40%（体积分数），强度比基质略有下降，但断裂韧性却在升高，最高达10.5 $MPa\cdot m^{1/2}$，其中基质只有 7$MPa\cdot m^{1/2}$。Bellosi 和 deportu 的研究结果与之类似。一个重要事实是 SiC 晶须含量从 0 ~ 10%（体积分数），韧性增加很多，但 10% ~ 40%（体积分数）则变化不大。断口观察显示强度下降的原因是晶须在基质内分布不均匀。Robert Lundbery 等人用在 N_2 气保护下热等静压制备 $SiCw/Si_3N_4$ 复合材料，致密度几乎达 100%，弯曲强度和断裂韧性均随 SiC 晶须的加入而下降，断口无任何拔出效应。可能是 N_2 和 SiC 反应，SiC 表面生成 Si_3N_4，与 Si_3N_4 完全结为一体，界面结合太强，未起到增韧效果。用 TEM 和 AES 研究有助烧剂烧结 Si_3N_4，复合材料 1 400℃时穿晶液相为5 ~ 10 nm，室温下约为 1 nm，这些液相使 Si_3N_4 和 $SiCw/Si_3N_4$ 材料的力学性能超过 1 200℃时严重衰减。为克服

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

高温强度衰减，Pezzoffi 等人采用无助烧剂 2 000℃热压工艺制备的 20%（体积分数）SiC/Si_3N_4 复合材料致密度 99.5%，抗弯强度从室温至 1 400℃保持 500 MPa 不衰减，断裂韧性有微弱衰减，但此材料增韧效果较差，复合材料 K_{IC} 为 4 MPa·$m^{1/2}$，只比基质 Si_3N_4 提高了 1 MPa·$m^{1/2}$。

由上述文献可见，$SiCw/Si_3N_4$ 复合材料性能差别较大，究其原因不外乎界面控制和显微结构。界面结合力控制适当，晶须分布均匀者，材料强度和韧性均得到提高；强度比韧性对晶须分布均匀度更敏感。界面结合力控制得当，晶须分布不均者，有晶须拔出、界面解离和裂纹偏转作用存在，韧性提高但强度下降；界面结合太强，晶须分布又不均者，加入晶须相当于引入大缺陷，材料性能恶化。

SiC 晶须补强 Si_3N_4 最近的研究趋向是高温补强，晶界结晶化处理和多种增韧机制协同作用。如 Gu peizhi 等人制备的 20%（体积分数）$SiCw/Si_3N_4$，1 200℃弯曲强度高达 780 MPa，比纯 Si_3N_4 高 50%。Chyung 等人采用 Al_2O_3 + Y_2O_3 + La_2O_3 助烧剂时 $SiCw/Si_3N_4$ 复合材料结晶化处理后室温强度下降，断裂韧性略有提高，但高温强度衰减幅度减小。ZrO_2 相变增韧用于改善 Si_3N_4 的韧性已有研究报道。

我国在 $SiCw/Si_3N_4$、SiCw/TZP、$SiCw/Al_2O_3$ 及 SiCw/mullite 等复合材料体系均获得了较大进展，其中有些材料，如 $SiCw/Si_3N_4$ 复合材料的研究已达到或接近国际先进水平，如清华大学制备的 $SiCw/Si_3N_4$ 复合材料室温下抗弯强度可达 1 200 MPa以上、断裂韧性可达 12.4 MPa·$m^{1/2}$，尤其是在 1 370℃高温下的强度仍可达到 850 MPa，这在国内外同类研究中还鲜为报道。复合材料的高温抗蠕变性能也与同类研究相当，如在 1 370℃/250 MPa/100 h 的抗蠕变实验，复合材料的残余应变国外报道为 0.001 5，而清华大学的研究结果为 0.003 4。而且在制备技术、界面调控、增韧机理以及实际应用等方面都取得了较大的研究进展。

奥野晃康成功地将相变增韧和晶须补强相结合，制备了含 ZrO_2 和 SiC 晶须的 Si_3N_4 复合材料刀具，通过调节助烧剂组成避免了 ZrN 生成，大大提高了刀具切削寿命。

Tatsuki Ohji 等人突破以往抗弯强度测试而采用抗拉强度表征 $SiCw/Si_3N_4$ 复合材料的力学性能，而且研究高温下的 R-curve 效应，Nixon 等人研究了 $SiCw/Si_3N_4$ 复合材料的高温稳态蠕变行为，Russell 等人研究了 $SiCw/Si_3N_4$ 复合材料的热传导行为等。这标志着 $SiCw/Si_3N_4$ 复合材料的初始探索阶段已经结束，研究向深入化、系统化方向发展。预计，晶须和纳米级颗粒协同补强 Si_3N_4 是今后发展的一大方向。

5.3 晶须补强 ZrO_2 陶瓷基复合材料

氧化锆陶瓷因具有高化学稳定性、高熔点，良好的高温导电性而被广泛用做耐火材料，快离子导体，高温发热体等。自 1975 发现的 t-ZrO_2 具有增韧效果以来，ZrO_2 作为结构陶瓷材料引起人们的广泛关注，从 1980 年到 1986 年短短的六年就召开了三次关于 ZrO_2 研究的专门国际会议，这在陶瓷材料的研究中是少见的。四方多晶氧化锆 TZP 是目前为止所能制备的室温强度和断裂韧性最高的陶瓷，PSZ 具有较高的室温强度，良好的抗热震性和金属相近的线胀系数，已经作为陶瓷发动机部件。但 TZP 或 PSZ 材料在高温下使用就带来了困难，因为 t-ZrO_2 在高温下很难在应力诱导的作用下相变为单斜 ZrO_2，增韧效果失效。因此如何使 ZrO_2 高温力学性能得到改善是摆在陶瓷材料科学工作者面前的重大课题。

SiC 具有比 ZrO_2 高得多的弹性模量、良好的高温强度和高温化学稳定性，根据复合材料的补强规律，SiC 晶须和 SiC 颗粒是 ZrO_2 材料的合适补强剂。Eiichi Yasuda 等研究了 SiCw 复合 Y-TZP，结果表明随 SiCw 体积分数增加，弹性模量、抗弯强度、断裂韧性及硬度都随之增加，体积分数 30% SiCw/体积分数 70%（摩尔分数 3% Y_2O_3-ZrO_2）室温抗弯强度 σ_f = 900 MPa，K_{IC} = 8 MPa。800℃高温下的抗弯强度随晶须含量从体积分数 10% 上升至 30%、从 150 MPa 上升至 600 MPa，而纯 TZP 在 600℃时抗弯强度已接近零。

Yoshio Akimune 研究（体积分数）20% SiCw/（3Y-TZP）并在1 000℃空气中热处理效果，结果显示热处理前复合材料 σ_f = 950 MPa，K_{IC} = 8.2 MPa·$m^{1/2}$，比纯 3Y-TZPσ_f = 715 MPa 和 K_{IC} = 6 MPa·$m^{1/2}$ 有所提高；但热处理后 σ_f = 380 MPa，K_{IC} = 5.8 MPa·$m^{1/2}$。处理后强度的下降主要是因为 SiC 晶须被氧化，表面生成 SiO_2。秋宗淑雄申请了两篇制造 SiCw/TZP 复合材料的专利，但室温力学性能也仅有 σ_f = 980 MPa，K_{IC} = 8 MPa·$m^{1/2}$。我国上硅所早期的研究 20%（体积分数）SiCw/TZP 室温 σ_f 为 800 MPa。

Kiyoshi Okada 等人制备了 mullite 晶须补强 TZP 复合材料，并对比了晶须自生长、物理混合和反应烧结三种方式对性能的影响，结果表明自生长法制备的性能最好，晶须在基质内分布均匀，体积分数 15%mullite/3Y-TZP K_{IC}达 14.5 MPa·$m^{1/2}$，机械混合法为 12.2 MPa·$m^{1/2}$，而反应烧结的只有 8 MPa·$m^{1/2}$。自生长法性能优越，但工艺控制复杂，不易重复。随 mullite 晶须长径比增加，复合材料断裂韧性升高。因 TZP 与 SiC 晶须线胀系数相差太大，容易产生微裂纹，如前所述上硅所采用 TZP 中加入 Al_2O_3 再与 TZP 复合的办法，体积分数 20%SiCw/TZP（含质量分数 5% Al_2O_3）室温弯曲强度达 1 392 MPa，K_{IC}达 14.8 MPa·$m^{1/2}$，比 TZP（含质量分数 5% Al_2O_3）材料的强度 1 109 MPa 及韧性 11.8 MPa·$m^{1/2}$ 均有提高。尤其是此材料 1 000℃弯曲强度达 428 MPa、比对应基质的强度 220 MPa 提高了近一倍，显示了 SiCw/TZP 材料高温强化的潜力。

目前，TZP 材料力学性能改善的其他研究仍在继续，主要是采用颗粒强韧化。如 Al_2O_3（p）改善 Ce-TZP 强度，Al_2O_3（p）补强（Y，Ce）TZP，质量分数 25% Al_2O_3（p）/$YO_{1.5}$-摩尔分数 4% CeO_2-ZrO_2 室温抗弯强度高达1 200 MPa，Al_2O_3（p），TiC（p），SiC（p）联合补强 Y－TZP 材料，Spinel、Al_2O_3，mullite 颗粒联合补强 T-TZP 等。

由上述文献可见，晶须补强 TZP 材料研究还不多，但具有较大的开发潜力。因其线胀系数与 SiC 晶须、mullite 晶须相差太大，容易产生裂纹，所以材料性能不容易提高，在 TZP 中加入颗粒调节晶须与基质线胀系数差是有前途的可行办法。

5.4 晶须补强 mullite 陶瓷基复合材料

莫来石是 SiO_2-Al_2O_3 二元相图中最稳定的化合物，具有小的线胀系数，良好的抗高温蠕变性及化学稳定性。最近的研究指出，高于 1 000℃时，莫来石的硬度大于 SiC 的硬度，而且对某些 Si∶Al 比的 mullite，在 1 000～1 300℃范围内强度值随温度升高而增大，但莫来石基质的本身强度不高（200～400 MPa·$m^{1/2}$），断裂韧性也很低（约 2～3 MPa·$m^{1/2}$），因此提高其室温力学性能是人们着眼的目标。

G.C.Wei 和 P.F.Becher 首先报道了 20%（体积分数）SiCw 补强 mullite 复合材料 K_{IC} = 4.6 MPa·$m^{1/2}$，σ_f = 438 MPa，其中纯莫来石的断裂韧性为 2.2 MPa·$m^{1/2}$。ZrO_2 是另外一种有效的增韧剂可以使强度和韧性均增加一倍左右，因此人们开始考虑 ZrO_2 和 SiC 晶须综合复合的效果，天津大学的研究表明，这种协同补强增韧效果显著，体积分数 20%SiCw/TZM

室温 σ_f = 704 MPa，K_{IC} = 10.5 MPa·$m^{1/2}$，800℃高温下 σ_f = 543 MPa，K_{IC} = 6.9 MPa·$m^{1/2}$。Robert Rul 等人系统研究了 MgO、Y_2O_3 稳定 ZrO_2，各种 SiO_2/Al_2O_3 比 mullite 及各种晶须含量的复合效果获得的最高强度是 700 MPa，K_{IC} 是 6.0MPa·$m^{1/2}$，相应组成（体积分数）是 40% mullite + 30% ZrO_2 + 30% SiC（w）。其中 ZrO_2 中含 1.5%（质量分数）Y_2O_3，或 2.2%（质量分数）MgO。显微结构观察表明，裂纹偏转、相变增韧是主要增韧机制，其次有少量晶须拔出效应。

R.N.Sing 和 A.R.Gaddipati 研究了表面涂 C 的 SiC 的纤维单向排列于 mullite 基质内，抗弯强度可达 855 MPa，具有极明显的拔出效应和裂纹偏转效应，显示了晶须定向排列的补强优势。文献研究 SiC 晶须、SiC 颗粒共同强化 mullite 复合材料，组成（质量分数）为 20% SiCw + 10% SiC（p） + 70% mullite 热压后强度 σ_f = 980 MPa，K_{IC} = 11.2 MPa·$m^{1/2}$，是目前所制备的力学性能最好的莫来石复合材料。

综上所述，SiCw、ZrO_2 协同补强 mullite 复合材料具有室温和高温良好的力学性能，SiCw/mullite 复合材料具有良好的高温应用前景，但室温力学性能仍偏低，对材料的加工等过程不利，因而提高 SiCw/mullite 室温力学性能，是材料科学家的一项重要任务。预计利用多种机理的协同作用是有效的途径。

5.5 晶须补强增强石英玻璃基复合材料

晶须与陶瓷粉体尺寸相近，可采用处理粉体的方法进行处理。增韧效果与加入相同体积分数的连续纤维相近。所以晶须补强增韧石英玻璃复合材料越来越受到重视。岛沼英郎用溶胶－凝胶法及热等静压烧结法制成碳化硅晶须补强增韧石英复合材料（$SiCw/SiO_2$）。碳化硅晶须的加入使烧结性下降，但当 SiCw 加入量（体积分数）小于 15% 时可得到致密烧结体。复合材料的维氏硬度受（体积分数）SiCw 含量的影响不大。SiCw 的加入明显提高了复合材料的断裂韧性，其中当含量（体积分数）在 25% 时 K_{IC} 达最大值 2.3 MPa·$m^{1/2}$。吉村昌弘等在 SiO_2 中加入 20%～30%（体积分数）的 Si_3N_4，于 1 200℃，35 MPa 压力下进行热压烧结得到致密的复合材料，基体没有析晶，而断裂韧性 K_{IC} 为 2.3～2.9 MPa·$m^{1/2}$。如果在 SiO_2 基体中加入适量的助烧剂如 MgO/Al_2O_3 等，可进一步改善复合材料的烧结性能。以 Al_2O_3 为助烧剂的复合材料由于烧结过程中形成铝硅玻璃相，调节了基体和晶须间的热膨胀性能，SiCw 晶须的补强增韧作用得到充分的发挥。复合材料的性能如表 10.4-7 所示。

表 10.4-7 $SiCw/SiO_2$ 复合材料的性能

性能代号	密度/g·cm^{-3}	相对密度/%	抗弯强度/MPa	弹性模量/GPa	线胀系数/$10^{-8}K^{-1}$	
					50～550℃	50～1 150℃
SOCA1	2.550	92.5	163.5	93.5	2.902	2.878
SOCA2	2.452	88.9	150.1	86.2	3.355	2.812

5.6 晶须增强玻璃基复合材料

尽管连续纤维对玻璃基体的增强效果优于晶须，但晶须的高温稳定性则比大多数纤维更好。另外，由于晶须和陶瓷粉体的尺寸相近，两者容易均匀复合，因而可采用一般的陶瓷工艺来制备晶须增强玻璃基复合材料。用于增强玻璃的晶须主要是 SiC 晶须。通过对晶须进行表面处理，使其表面光滑并富碳，可大幅度提高复合材料的力学性能。表 10.4-8 为几种 SiC 晶须增强 LAS 玻璃基复合材料的力学性能。从表中可以看出，与基体材料相比，复合材料的强度提高了 3～4 倍，断裂韧性提高了近 5 倍。可见晶须复合材料也是一种有效的强韧化方式。

表 10.4-8 几种 SiC 晶须增强 LAS 玻璃基复合材料的力学性能

基体材料	晶须牌号	抗弯强度/MPa			室温断裂韧性/MPa·$m^{1/2}$
		室温	800℃	1 000℃	
LAS		103	—	69	0.85
LAS	AC－1	393	400	290	1.44
LAS	TK－1	338	496	248	4.20
LAS	TK－2	372	358	310	4.06

以上就晶须补强 Al_2O_3、ZrO_2，mullite，Si_3N_4 和玻璃基复合材料近几年的主要研究作了简要概述。

非氧化物复合材料 Si_3N_4，SiC 都具有高于 1 000℃的良好力学性能，室温下弯曲强度也较好，晶须加入主要是提高材料的断裂韧性。氧化物复合材料高温力学性能以 SiCw/mullite 最优，室温力学性能 SiCw/TZP 材料较好，SiCw/Al_2O_3 复合材料室温和高温力学性能均较优。从显微结构考虑，晶须在基质内的良好分散是取得良好补强增韧效果的前提。而且，若能使纤维或晶须定向排列，则复合材料在某方向上的力学性能将大大提高，有类似于长纤维补强的效果。另一个重要问题是界面问题，对晶须和基质线胀系数相差大的 SiCw/TZP 体系表现的尤其明显，界面残余热应力和界面结合强度控制在适当的水平，才取得良好补强效果。

黄 勇（清华大学）
汪长安（清华大学）

第5章　超高韧性仿生结构陶瓷基复合材料

随着材料学界对陶瓷基复合材料（CMCs）的进一步深入研究，人们逐步发现，按照目前的研究思路，为了得到更高的使用性能，材料的结构和成分就必须趋于更加复杂而难以控制，而简便的工艺和成分很难得到很高的性能。而另一方面，人们从对自然界的认识中可以看到，自然界的生物材料几乎毫无例外地都是简单组分、复杂结构的材料，经过亿万年的物竞天择，已经形成了很多天然合理的结构，仅仅通过简单组分的精密组合，就可以获得复合互补、功能适应和损伤愈合等优异特性。例如竹材，是典型的长纤维增强复合材料，其增强体纤维有不同的尺度与升角的分布，使其拉伸、弯曲和压缩强度及模量可以发挥最大的效果（见图10.5-1)。同样的，在贝壳珍珠层中，无机质霰石的含量高达99%，但是通过不到1%的有机质将不同尺寸的霰石晶片按特殊的层状结构粘接起来，形成了层状结构的复合材料，其断裂功却比纯霰石高出3 000倍以上（见图10.5-2)。

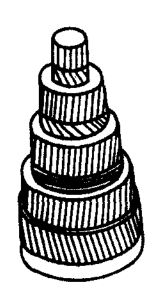
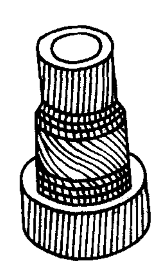



图 10.5-1　竹木的纤维结构

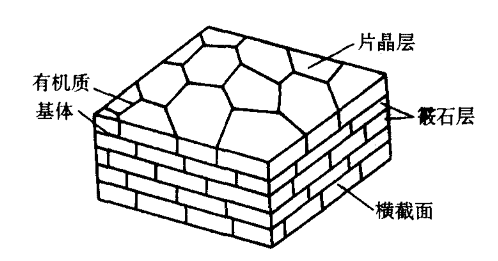


图 10.5-2　贝壳珍珠层的层状结构

因此，基于对自然界中一些生物材料的特殊组织结构的启发，在材料的设计和研究中，引入了仿生结构设计的思想，通过“简单组成、复杂结构”的精细组合，制备具有特殊结构而不是特殊组分的CMCs，从理论上也可获得类似生物材料的一些特性，实现材料的高韧性、抗破坏及使用可靠性等特性。陶瓷材料的仿生结构设计，从很大程度上改善了陶瓷材料的脆性本质，为陶瓷材料的强韧化提供了一条崭新的研究和设计思路。

在天然生物材料结构研究的基础上，人们开始了仿生结构陶瓷复合材料（Biomimetic Ceramic Matrix Composites，BCMC）的研究。1988年Coblenz提出了纤维独石结构设计，其结构示意图如图10.5-3所示。纤维状的胞体按照一定方式排布，由一些相对很薄的胞界面分隔并结合成为一个块体结构材料（独石材料)，他将这种结构定义为“纤维独石”结构。根据这种设计结构，1993年Baskaran率先完成了这种陶瓷材料的制备。他以碳化硅为胞体材料，石墨为胞界面材料，制备了SiC/C纤维独石结构陶瓷复合材料。这种材料的断裂功可以达到1 340 J/m^2 以上，比常规的SiC陶瓷提高了十几倍。清华大学黄勇教授课题组以 Si_3N_4 陶瓷为胞体材料、以BN为胞界面材料，制备和研究了 Si_3N_4/BN纤维独石结构陶瓷材料，断裂韧性高达20 $MPa\cdot m^{1/2}$ 以上，断裂功高达4 000 J/m^2 以上。

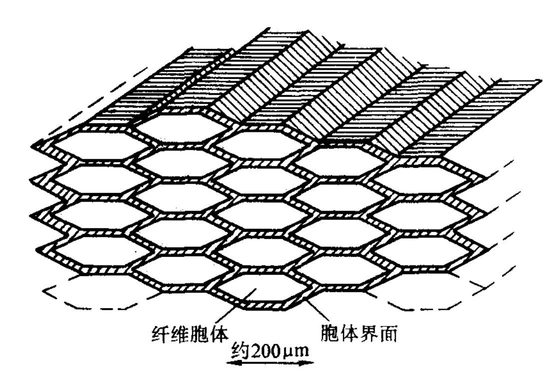


图 10.5-3　纤维独石结构示意图

除了模仿竹木结构特征的纤维独石结构陶瓷复合材料以外，人们也开展了层状陶瓷复合材料（Laminated Ceramic Matrix Composites，LCMC）的研究。首先将这种思想引入到层状结构陶瓷复合材料的设计中的是W. J. Clegg。他于1990年在《Nature》上发表了关于SiC基层状复合材料的报道。他使用了一些厚度0.2 mm的SiC薄片，将它们压叠起来，并采用石墨纸作为薄片的分隔材料，构成了一种具有简单的层状结构的陶瓷复合材料。其抗断裂和抗冲击性能是以前的CMCs所无法比拟的，其断裂韧性可以达到15 $MPa\cdot m^{1/2}$，断裂功更可高达4 625 J/m^2，是常规SiC陶瓷材料的几十倍。此后，层状结构陶瓷复合材料在陶瓷材料的研究中形成了一个热潮。Claussen等人重复了 ZrO_2 体系的层状结构，同样获得了较高的韧性和上升的阻力曲线行为。S. M. Hsu等人对 Si_3N_4 体系的层状陶瓷进行了研究，实测的断裂功可以达到6 500 J/m^2 以上，他同时还对层状结构陶瓷复合材料的断裂行为方式进行了较为细致的分析和描述。清华大学黄勇教授课题组对 Si_3N_4/BN层状结构陶瓷复合材料的研究表明，其表观断裂韧性高达28 $MPa\cdot m^{1/2}$，断裂功高达4 000 J/m^2，比常规的 Si_3N_4 材料分别提高了数倍和数十倍。近年来，对层状结构陶瓷复合材料的研究是一个重要的研究热点，在材料制备、断裂行为和增韧机制、拉伸与剪切性能、抗热冲击性能等众多方面从实验到理论提出了很多的观点，从各个角度揭示了层状结构增韧的优越性，取得了很好的研究成果。

1　仿生结构陶瓷材料的设计要点

仿生结构设计主要是仿照天然生物材料的结构特征，利用不同结构单元之间的相互作用和相互耦合，达到优势互补、提高材料的断裂韧性和抗破坏能力，从而提高材料的使用可靠性。高韧性陶瓷材料的仿生结构设计思路如下：

1）简单组成、复杂结构；

2）引入弱界面层，使得裂纹在弱界面层中反复偏折，消耗大量的断裂能；

3）非均质设计、精细结构。

上文提到的纤维独石结构陶瓷复合材料（fibrous monol-

ithic ceramics）就是模拟竹木的纤维结构特征。这种纤维独石结构陶瓷复合材料是先将粉体制成陶瓷纤维的前驱体，然后在其表面涂覆一定厚度的隔离层，再压制烧结而成。它具备优异的常温力学性能，特别是高的断裂韧性与断裂功。而层状结构陶瓷复合材料就是模拟贝壳珍珠层的层状结构，用基体陶瓷层（如 Si_3N_4）模拟珍珠层中的霰石晶片，用弱结合的界面层（如 BN）模拟有机质层。这两类仿生结构陶瓷材料一个共同的特征就是：将陶瓷粉料制成结构单元（纤维或层片），然后在结构单元表面涂覆一层隔离层，再排列烧结而成。因而结构单元和隔离层的基本性质、几何尺寸、界面结合状态以及二者之间的物理和化学相容性等因素都明显地影响了仿生结构陶瓷最终的力学性能，其基本的影响因素可归纳为三类：工艺参数、结构参数和几何参数。

高韧性陶瓷材料的仿生结构设计要点如下。

1）材料体系的选择和优化　基体和界面层的选择要考虑到基体和界面层本身的性质（如弹性模量、线胀系数、强度、韧性等），二者之间的物理、化学相容性，性能匹配性等。

2）制备方法和工艺参数的确定　根据仿生结构陶瓷的结构特点，选择合适的制备工艺（成形、涂覆、烧结等），优化工艺参数。如纤维独石结构陶瓷复合材料可采用挤制成形的方法成形基体纤维，而层状结构陶瓷可采用轧膜成形或流延法成形制备基体陶瓷片层。界面层的涂覆工艺、排胶和烧结工艺都根据具体材料体系的不同而定。

3）结构参数　基体和界面层的强度、弹性模量、线胀系数、界面结合状态等对仿生结构陶瓷的力学性能有着明显的影响，如其强度主要是由陶瓷基体层的强度决定，而高韧性主要是由界面层对裂纹的偏折决定，因而与界面层的基本性质有关。

4）几何参数　仿生结构陶瓷主要是由结构单元和界面层组成，二者的几何尺寸也明显地影响了力学性能。几何参数主要包括结构单元尺寸（纤维直径、层片厚度等）、结构单元排列方式（如纤维排布角）、层数、层厚比等。

要想得到高性能的仿生结构陶瓷，必须对以上几种影响因素进行优化设计。

2　仿生结构陶瓷材料的制备工艺

2.1　材料体系的选择和优化

仿生结构（如纤维独石结构、层状结构）陶瓷复合材料是由纤维状或层片状的陶瓷结构单元和界面分隔层两部分组成。仿生结构陶瓷复合材料的性能主要是由这两部分各自的性能和二者界面的结合状态所决定的。陶瓷结构单元一般选用高强的结构陶瓷材料，在承载过程中可以承受较大的应力，并具有较好的高温力学性能，才能保证材料的正常使用。目前研究中采用较多的是 SiC、Si_3N_4、Al_2O_3 和 ZrO_2 等为基体材料，并加以少量的助烧剂以促进烧结致密化。界面分隔材料的选择与优化也是十分关键的，因为正是这一层材料保证了整体材料的特殊的层状结构，才使得层状结构可以在承载过程中发挥其设计的功效。一般来说，针对不同的基体材料要选择不同的界面分隔材料。选择的原则应考虑以下几方面内容。

1）要选择具有一定强度、尤其是高温强度的材料，才能保证常温下的正常应用以及高温下材料不发生太大的蠕变以至坍塌。

2）界面分隔层要与结构单元具有适中的结合，既要保证它们之间不发生反应，可以很好地分隔结构单元，使材料具有宏观的结构，又要保证可以将结构单元适当地“粘接”而不发生分离。

3）界面层与结构单元有合适的线胀系数差，使得材料中的热应力不会造成材料的破坏。

在界面分隔材料的选择中，处理好分隔材料与基体材料的结合状态以及配比状态尤为重要，它将直接影响材料的宏观结构所起作用的程度。

由于基体材料的不同，选择的界面材料差别也很大。目前较多的研究是以石墨（C）作为 SiC 的分隔材料（SiC/C 层状结构陶瓷复合材料），以 BN 作为 Si_3N_4 的分隔材料（Si_3N_4/BN 层状结构陶瓷复合材料），此外，Al_2O_3/Al_2O_3-ZrO_2，Al_2O_3/Ni，TZP/Al_2O_3，Al_2O_3/Ti_3SiC_2，Ce-TZP/Ce-TZP-Al_2O_3 等材料体系，也有相应的研究。

2.2　仿竹木纤维结构的纤维独石结构陶瓷复合材料的制备工艺

以 Si_3N_4/BN 纤维独石结构陶瓷复合材料为例，说明仿竹木结构特征的纤维独石结构陶瓷复合材料的制备工艺。图10.5-4是纤维独石结构 Si_3N_4/BN 陶瓷的制备工艺流程示意图。从图中可以看出，制备工艺主要包括基体纤维的成形、界面层的涂覆（浸涂和喷涂）、纤维的排布、烧结（热压烧结）等几个环节，每个环节中对最终材料的性能均有较大的影响，因而要对工艺参数进行优化设计。

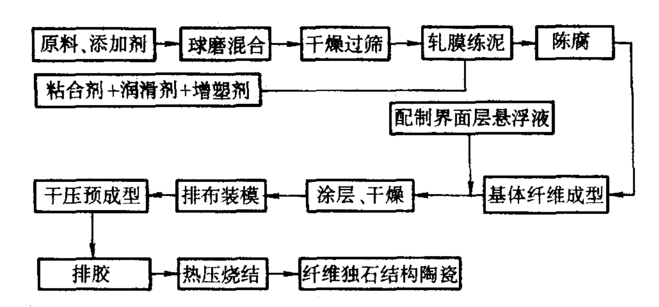


图 10.5-4　纤维独石结构 Si_3N_4/BN 陶瓷的制备工艺流程示意图

无机材料纤维种类繁多，其制备方法也相当地多，传统的方法有纺丝法、有机聚合物先驱体转化法、溶胶-凝胶法、纤维化学改性法等方法。制备纤维独石结构陶瓷复合材料，目前采用的坯体纤维的制备方法主要有挤出成形、干纺、熔纺法等。

在纤维独石结构陶瓷复合材料中，通常使用涂层的方法在基体纤维胞体表面涂上一层界面分隔层。涂层工艺使用较广泛的是浸涂和喷涂，它们都是先将涂料分散于水或有机溶剂中，制成溶液、悬浊液或溶胶，然后将坯体浸泡在液体中，或将液体均匀地喷洒在坯体上，再经过干燥或凝胶处理在纤维的表面上就可以得到均匀的涂层。

将具有涂层的纤维坯体，按一定的方式进行排布，叠成预压成形体。烧结是陶瓷材料制备工艺中也是最终极为关键的一步。通常采用的是常规的热压、无压及热等静压烧结。

2.3　仿贝壳珍珠层结构的层状结构陶瓷复合材料的制备工艺

层状结构陶瓷复合材料的制备就是将陶瓷基片和界面层成形后，相互交替叠层，经一定工艺烧结而成。图10.5-5是层状结构 Si_3N_4/BN 陶瓷的制备工艺流程示意图。从图中可以看出，制备工艺主要包括基体片层的成形、界面层的涂覆、片层的排布、烧结等几个环节，每个环节中对最终材料的性能均有较大的影响，因而要对工艺参数进行优化设计。其制备工艺中关键的两个环节就是成形和烧结。成形工艺是

形成层状结构的关键，成形又分为陶瓷基体片层的成形和界面层的形成两个过程。

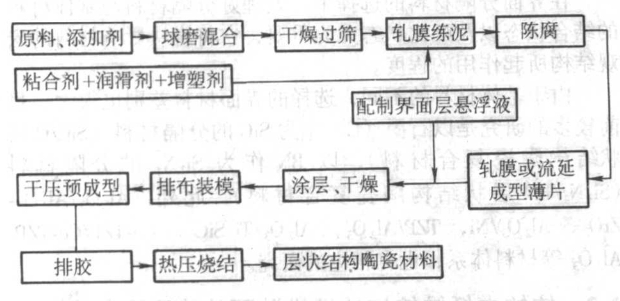


图 10.5-5　层状结构 Si_3N_4/BN 陶瓷的制备工艺流程示意图

陶瓷基片成形的常用方法主要有轧膜成形、流延成形、注浆成形等，此外，化学气相沉积（CVD）、物理化学气相沉积（PCVD）、丝网印刷等方法也可用来制备陶瓷薄片。

界面层可根据不同的层状结构陶瓷复合材料体系采用不同的方法获得。如若采用C或金属相等作为界面层时，一般可直接选用相应的石墨纸、金属薄片等材料。而大多数陶瓷界面层可以采用流延、涂层或丝网印刷等方法获得。

目前，涂层工艺是获得界面层的一种有效的方法。涂层工艺常采用浸涂和喷涂，它们都是先将界面层的组成材料分散于水或有机溶剂中，制成均匀稳定的溶液、悬浊液或溶胶，然后将坯体在液体中浸涂或将料浆均匀地喷涂在坯体上，再经过干燥或凝胶处理在基体的表面上就可以得到均匀的涂层。

层状陶瓷复合材料的烧结工艺相对较为简单，与块体材料的烧结工艺大同小异。但由于层状结构陶瓷复合材料大多是非均质材料，其烧结致密化通常较为困难，因而常采用热压烧结等方法。对陶瓷片层与界面层相容较好的材料体系，也可采用无压烧结的方法烧结。

3　纤维独石结构陶瓷复合材料的结构和性能

纤维独石结构陶瓷复合材料在宏观结构上与常规的陶瓷材料有本质的不同。结构上的不同必然导致具体性能上的差异，并使复合材料具有一些常规陶瓷所不具有的特殊性能。这里以 Si_3N_4/BN 纤维独石结构陶瓷复合材料为例，讨论其特殊的结构和性能、产生这些特性的原因，并重点讨论对纤维独石结构陶瓷复合材料的高韧性产生重大影响的主要因素——包括纤维前驱体的直径、纤维的强度、界面结合强度、纤维的排布方向、坯体中有机物含量、粉料的粒度分布等等。

3.1　Si_3N_4/BN 纤维独石结构陶瓷复合材料的结构

Si_3N_4/BN 纤维独石结构陶瓷复合材料具有特殊的纤维独石结构，表现出非常明显的各向异性。图 10.5-6 是该复合材料在三个不同方向上的微观结构照片。可以看出，在垂直于热压方向的两个面上，一个面（a）上纤维呈规则的轴向排列，整齐而均匀，界面分隔层厚度均一。在另一面（b）即纤维的横截面上，纤维断面与界面层分隔得非常清晰，每一根纤维的截面都近似为压扁的六边形。对比这张结构照片与纤维独石结构的设计图（图 10.5-3），可以看出实际制备的材料具有与设计几乎完全相同的结构。

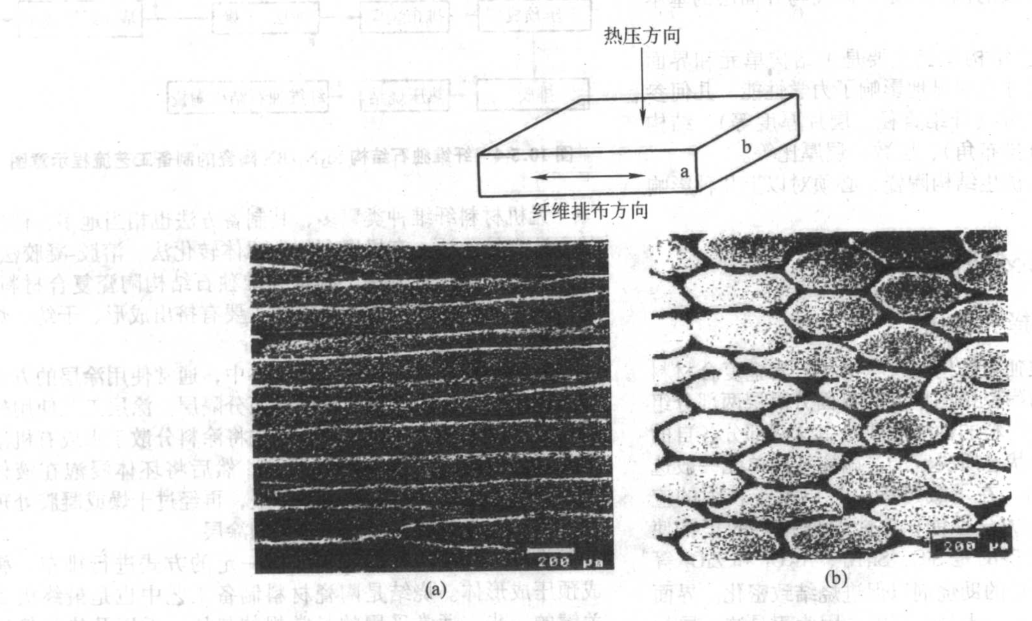


图 10.5-6　纤维独石结构陶瓷复合材料的微观结构

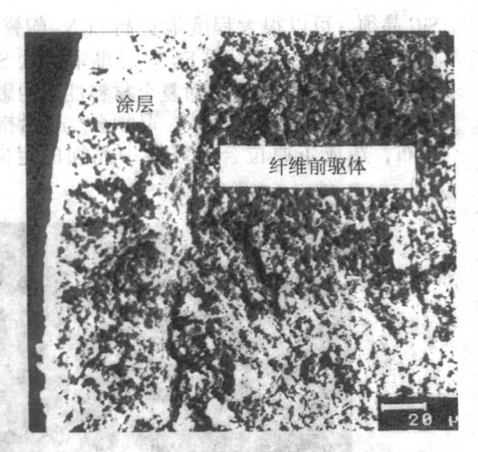
在图 10.5-6 中，我们所讲的纤维并不是传统意义上的单晶或多晶纤维，它是陶瓷粉料经挤制成形制成的纤维坯体在烧结过程中原位合成的多晶陶瓷纤维胞体，因而又被称为原位合成纤维。图 10.5-7 是该多晶陶瓷纤维胞体烧结前后的显微结构照片，可以看出其内部的多晶性。另一方面，在起始粉粒中加入有长柱状的 β-Si_3N_4 晶种，挤制过程中晶种产生一定程度的沿纤维轴向的排布，因而也就导致了在纤维内部 β-Si_3N_4 的定向生长，使最终的纤维内部 β 晶粒具有明显的方向性排列。

3.2　Si_3N_4/BN 纤维独石结构陶瓷复合材料的特殊性能

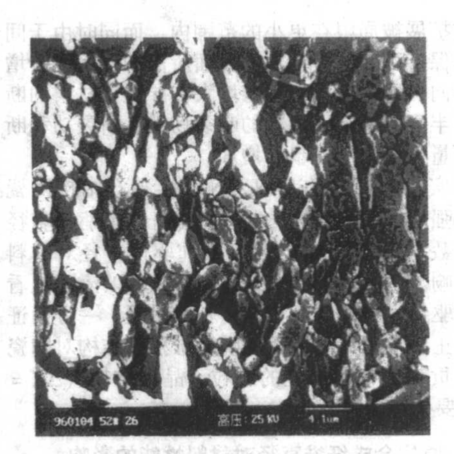
特殊的纤维独石结构产生了一些特殊的性能，下面对材料的加载特性曲线、断裂强度、韧性、断裂功和抗冲击性进行简要的介绍。

（1）载荷-形变曲线

图 10.5-8 中 a 曲线是复合材料在进行三点弯曲试验时加载的载荷-形变曲线。这是一条典型的纤维独石结构陶瓷复



(a) 烧结前



(b) 烧结后

图 10.5-7　纤维独石结构陶瓷复合材料中纤维胞体的内部结构

合材料的断裂曲线，它不同于一般的脆性陶瓷断裂曲线 b，当载荷增大至一定程度导致材料发生脆断时，它并没有带来材料灾难性的整体的破坏，只发生了载荷的一次下降，材料就可以继续形变并随之承受上升的载荷。其承载能力甚至有可能高于断裂前的承载能力。这大大提高了材料使用的安全性与可靠性。在多次断裂以后，材料仍然保持一定的强度，产生了很大的应变。

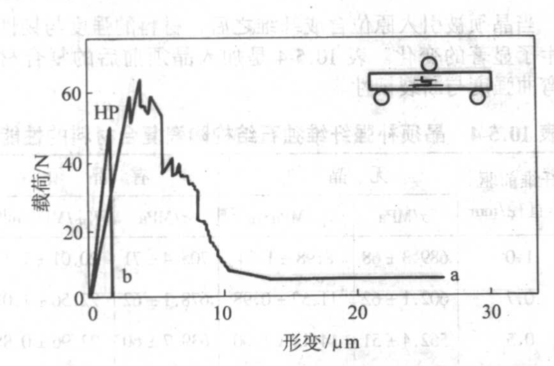


图 10.5-8　纤维独石结构陶瓷复合材料的载荷-形变曲线

(2) 断裂功

从载荷—形变曲线可以计算出材料的断裂破坏功，它反映了材料在断裂过程中吸收能量的大小。陶瓷材料的断裂功通常都很小，致使裂纹在材料内部的扩展非常容易。在表 10.5-1 中，列出了实际制备的原位合成 Si_3N_4/BN 纤维独石结构陶瓷复合材料的断裂功与一般脆性材料的断裂功的对比，可以看出纤维独石结构陶瓷复合材料的断裂功要远远大于常规的脆性材料，较热压氮化硅块体陶瓷提高了几十倍以上。这说明纤维独石结构可以从量级上提高陶瓷材料的断裂功，增大裂纹扩展的阻力，从而提高材料的韧性。

表 10.5-1　与常见脆性材料的断裂功的对比

材料	SiO_2	Al_2O_3	Si_3N_4(HP)	Si_3N_4/BN 纤维独石结构陶瓷复合材料
断裂功/$J \cdot m^{-2}$	3	40	100	>4 000

(3) 抗冲击性

抗冲击性差是陶瓷材料一个致命的弱点。常规陶瓷材料在受冲击载荷时，裂纹在材料体内迅速扩展，并不需要很大的能量就足以造成材料的脆断破坏。表 10.5-2 是对我们实际制备的原位合成纤维结构 Si_3N_4/BN 陶瓷与其他几种常见的陶瓷块体材料的抗冲击韧性对比结果。可以看出纤维独石结构陶瓷复合材料的抗冲击韧性较其他陶瓷材料都高几倍到十几倍以上，表明纤维独石结构可以大大地提高材料的抗冲击性能。这是因为在纤维独石结构陶瓷复合材料中，由于具有大量的弱结合界面，在突然受到外力冲击时，裂纹在结构单元之间的弱界面内迅速地产生和扩展，从而吸收掉大量的冲击能量，使得该材料具有优异的抗冲击性能。

表 10.5-2　与常见陶瓷材料抗冲击韧性的对比

材料	Al_2O_3	Si_3N_4(HP)	SiCw/Si_3N_4	Si_3N_4/BN 纤维独石结构陶瓷复合材料
抗冲击韧性 α_k/$J \cdot cm^{-2}$	4.8	19.3	26.1	63.2

3.3　纤维独石结构陶瓷复合材料性能的主要影响因素

纤维独石结构陶瓷复合材料结构复杂，对其性能造成影响的因素也有很多。从纤维独石结构来看，组成结构的各单元的大小、强度、界面分隔层的薄厚、结合牢固程度等都可能产生影响。

(1) 纤维前驱体直径

纤维前驱体直径反映到材料本身就是结构单元的大小。图 10.5-9 是具有不同纤维前驱体直径的 Si_3N_4/BN 纤维独石结构陶瓷复合材料加载破坏时的载荷-形变曲线。由曲线可以看出，随着纤维前驱体直径的减小，组成材料的结构单元

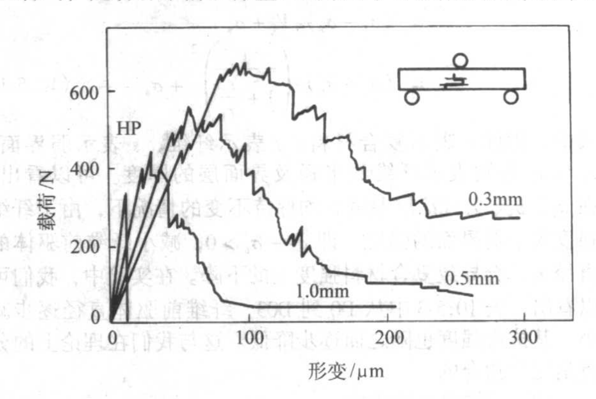


图 10.5-9　纤维前驱体直径对纤维独石结构陶瓷复合材料载荷-形变曲线的影响

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

逐步减小，裂纹扩展被局限在更小的范围内，而同时由于间隔层的厚度基本保持不变，材料中弱界面所占的比例逐步增大，裂纹发生横向扩展的概率也逐步增大，导致了材料的断裂过程具有更加丰富的细节，材料的断裂韧性、断裂功和断裂过程的总形变量都发生了逐步的增加。

表 10.5-3 是实验中测量的 Si_3N_4/BN 纤维独石结构陶瓷复合材料的弯曲强度、断裂韧性与断裂功随纤维前驱体直径的变化而变化的数据。图 10.5-10 是纤维前驱体直径对材料强度与韧性的影响。从图 10.5-10 及表 10.5-3 可以清晰地看到断裂韧性随前驱体直径减小而迅速增长的过程，一方面证实了理论分析的正确性，另一方面说明纤维独石结构对陶瓷材料增韧的巨大贡献，它比传统的颗粒、晶须增韧（ΔK = 2 ~ 3 $MPa \cdot m^{1/2}$）要优越得多。

表 10.5-3　原位合成纤维直径对材料性能的影响

试样编号	纤维前驱体直径/mm	弯曲强度 σ_f/MPa	断裂韧性 K_{IC}/$MPa \cdot m^{1/2}$	断裂功 W/$J \cdot m^{-2}$
D0	—	695.2 ± 93	5.99 ± 0.94	≈100
D10	1	689.3 ± 68	8.98 ± 1.04	500
D07	0.7	602.1 ± 61	11.52 ± 0.98	1 000
D05	0.5	562.4 ± 51	14.11 ± 1.0	1 500
D03	0.3	530.6 ± 42	17.16 ± 1.02	4 000

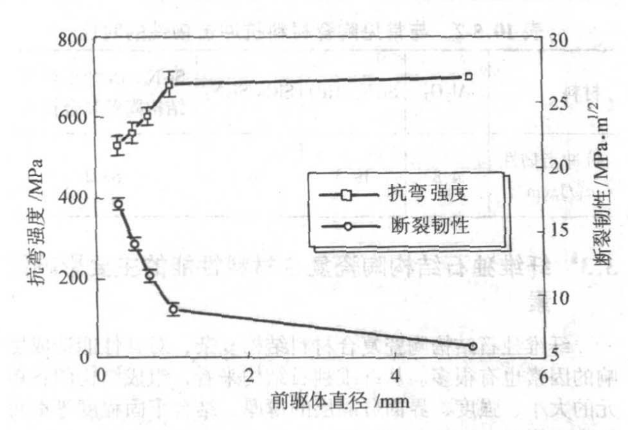


图 10.5-10　纤维前驱体直径对材料强度与韧性的影响

从理论上可以推导材料强度的变化趋势，根据加和法则可以得到：

$$
\begin{aligned}
\sigma_c &= \sigma_f V_f + \sigma_s V_s \\
&= \sigma_f V_f + \sigma_s (1 - V_f) \\
&= (\sigma_f - \sigma_s) V_f + \sigma_s \\
&= (\sigma_f - \sigma_s) \left(\frac{1}{1 + \frac{r_s}{r_f}} \right)^2 + \sigma_s
\end{aligned} \tag{10.5-1}
$$

式中，脚标 c 表示复合材料，f 表示纤维，s 表示弱界面；r_f 与 r_s 分别表示纤维的半径及界面层的厚度。可以看出，在 σ_f、σ_s、r_s（涂层厚度）均保持不变的情况下，由于纤维强度大于弱界面的强度，即 $\sigma_f - \sigma_s > 0$，减小纤维前驱体的直径 r_f，会导致复合材料强度上的下降。在实验中，我们可以看出，表 10.5-3 中从 D0 到 D03，纤维前驱体直径逐步减小，其抗弯强度也随之而逐步降低。这与我们在理论上的分析是完全吻合的。

（2）结构单元的强化

纤维胞体结构单元的强度是不易测量的，但是，从理论分析和以往的实验经验都可以知道：向 Si_3N_4 陶瓷中加入 SiC 晶须，可以很大程度地提高 Si_3N_4 陶瓷的弯曲强度。因此在研究中，也可以向 Si_3N_4 纤维中引入 SiC 晶须，提高结构单元的强度，观察其对复合材料性能的影响。

在挤制成形的过程中，晶须会发生沿挤制方向上的定向排布，造成了原位合成纤维中晶须的定向排布（图 10.5-11）。

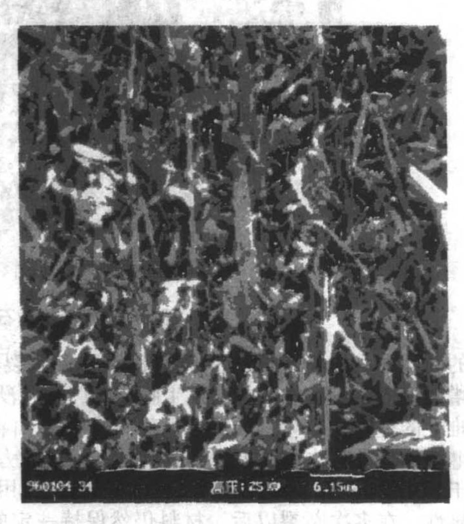


图 10.5-11　纤维胞体中晶须的定向

当晶须被引入原位合成纤维之后，材料的强度与韧性均发生了显著的变化。表 10.5-4 是加入晶须前后的复合材料的弯曲强度与断裂韧性。

表 10.5-4　晶须补强纤维独石结构陶瓷复合材料的性能

纤维前驱体直径/mm	无晶须		有晶须	
	σ/MPa	K_{IC}/$MPa \cdot m^{1/2}$	σ/MPa	K_{IC}/$MPa \cdot m^{1/2}$
1.0	689.3 ± 68	8.98 ± 1.04	705.4 ± 71	20.01 ± 1.17
0.7	602.1 ± 62	11.52 ± 0.98	678.1 ± 62	22.56 ± 1.01
0.5	562.4 ± 51	14.11 ± 1.00	639.7 ± 60	22.96 ± 0.88
0.3	530.6 ± 42	17.16 ± 1.02	619.8 ± 47	23.95 ± 0.92

可以看出，在表 10.5-4 中，由于引入了晶须，复合材料的强度均有了明显的提高，而断裂韧性则更是提高到了 20 $MPa \cdot m^{1/2}$ 以上。这是因为在纤维独石材料中，组成材料的结构单元在本质上仍是多晶的陶瓷域，其尺度较晶须要大得多，因而晶须仍然可以起到同样的补强效果，产生补强与增韧的机理与块体材料中晶须的桥联、拔出与诱发裂纹的偏转并没有不同。这些机理客观上强化了材料的结构单元，使裂纹在结构单元中的产生和扩展受到更大的阻力，从而提高了整体材料的性能。

另一方面，从表 10.5-4 还可以发现，在引入了晶须以后，随着前驱体直径从 1.0 mm 减小到 0.3 mm，材料的韧性虽仍有一定程度的提高，但提高的幅度却远不如没有晶须时明显。从图 10.5-12 中也可以看出这一变化。这是因为由于引入的晶须具有不同的定向度，其定向度随纤维前驱体直径的减小而减小。从理论上分析，在一定范围内，材料中晶须的定向度越大，垂直于裂纹扩展方向的晶须越多，晶须所起的补强作用也越大。因此材料中引入晶须以后，随着前驱体直径的减小，晶须定向所起的增韧作用也就越小，导致了断裂韧性提高的趋势远不如没有晶须时明显。由图 10.5-12 可以很清楚看到韧性的变化来自于两种增韧方法的协同作用结果。它同时还说明了强化结构单元可以较大程度地提高纤维

独石结构陶瓷复合材料的性能。

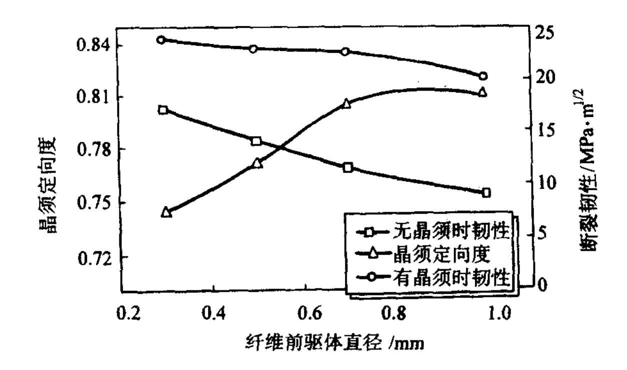


图 10.5-12 晶须增韧与纤维独石结构增韧机理的协同作用

(3) 界面层的结合强度

界面层结合强度是对纤维独石复合材料影响极大的一个因素，因为它直接影响横向裂纹产生的可能性与扩展的长度，决定纤维独石结构是否能够起到增韧作用，因此也是一个研究的重点。

纤维独石结构陶瓷复合材料的断裂韧性可表示为

$$K_{IC}=K_{IC}^{0}+\Delta K_{i}=K_{IC}^{0}+\sqrt{E\Delta G} \qquad (10.5\text{-}2)$$

式中，ΔG 为横向裂纹扩展阻力，可以表示为

$$\Delta G=2r_{sb}l_{sb} \qquad (10.5\text{-}3)$$

式中，r_{sb} 为界面层上单位面积的断裂表面能，它反映了界面层的结合强度；l_{sb} 为横向裂纹在界面层中扩展长度。综合上两式即得：

$$K_{IC}=K_{IC}^{0}+\sqrt{2Er_{sb}l_{sb}} \qquad (10.5\text{-}4)$$

因此，若要提高材料的断裂韧性，就应该增大 r_{sb} 与 l_{sb} 的乘积，这正是弱界面结合强度的关键所在。

在 Si_3N_4/BN 纤维独石结构陶瓷复合材料中，作为界面的 BN 与基体 Si_3N_4 纤维不发生反应，因此界面的结合力很小。为此，通常在 BN 界面层中加入部分界面层调节剂，如 Al_2O_3 或 Si_3N_4，来提高 BN 界面层的结合强度。界面层调节剂的引入在一定程度上促进了界面层的烧结，从而提高了 BN 界面层的结合强度。界面层调节剂的添加量可以反映出界面层与纤维的结合强度，添加得越多，结合将越牢固。

表 10.5-5 是添加不同比例的 Al_2O_3 及控制不同涂层厚度时 Si_3N_4/BN 纤维独石结构陶瓷复合材料的弯曲强度与断裂韧性。

表 10.5-5 界面结合强度对材料性能的影响①

试样编号	涂层种类（质量分数）/%		涂层厚度 /μm	弯曲强度 σ /MPa	断裂韧性 K_{IC} /MPa·m$^{1/2}$
	Al_2O_3	BN			
0	—	—	—	695.2±93.3	5.99±0.94
A02	0	100	40	457.6±36.3	4.09±0.21
A0	0	100	20	721.8±66.2	6.92±0.46
A25	25	75	20	689.3±70.2	8.98±1.04
A50	50	50	20	589.6±73.8	8.11±0.56
A75	75	25	20	561.1±41.0	7.44±0.67
A100	100	0	20	568.8±56.3	7.17±1.01

① 纤维前驱体直径 ϕ=1.0 mm，无晶须。

从表 10.5-5 可以看出，在试样 A02 中，采用了最厚的涂层与最弱的结合，因此结合强度最小，r_{sb} 约等于零。虽然此时横向裂纹的扩展最容易，但 $r_{sb}l_{sb}$ 仍然几乎为零，没有增韧效果，材料的韧性和强度反而减小了，低于纯块体材料的性能水平。从 A0 到 A100 的几个样品中，使用了逐步增加 Al_2O_3 含量的界面，增大了界面结合强度，即 r_{sb} 的值，使 $r_{sb}l_{sb}$ 迅速增大，起到了增韧的效果，因此，从 A0～A25，材料的断裂韧性与 0# 相比发生了递增。但是，继续增加 Al_2O_3 含量，界面结合进一步加强，同时也导致了横向裂纹在界面层中的扩展变得更加困难，即 l_{sb} 出现了递减。这样，综合 r_{sb} 与 l_{sb} 的变化趋势，就导致了材料的韧性在 A25 点出现了极大值，继续增加 Al_2O_3 的含量反而使 K_{IC} 有所下降。这一变化的过程由图 10.5-13 可以很清楚地观察出来。最后，把 0# 看成是具有最强结合界面的纤维独石材料，其 r_{sb} 与基体的断裂表面能相当，即几乎不存在有界面层，因而也就没有裂纹的横向扩展，l_{sb}=0。这时，同样不具有纤维结构特征的增韧作用。

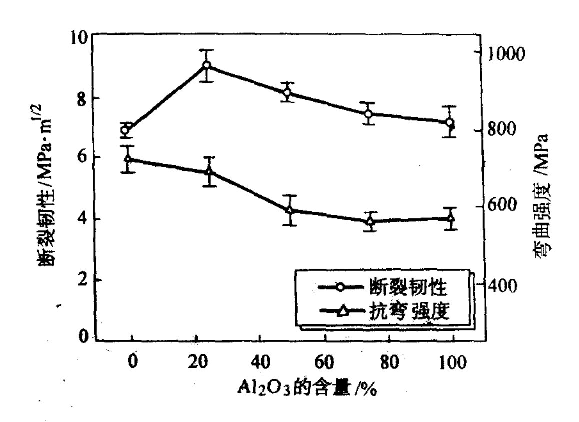


图 10.5-13 BN 界面层 Al_2O_3 含量对复合材料性能的影响

综上所述，界面结合强度对纤维独石结构陶瓷复合材料韧性的影响并不是线性的，而有一个极值，只有一定程度的界面结合才能最佳地发挥增韧效果。对其他纤维前驱体尺寸系列的复合材料的实验结果同样反映了这一影响趋势。

(4) 纤维排布方向

在竹木材料中，并不是所有的纤维都是沿着同一个方向排布的，而是相互之间有一定的角度。在非陶瓷体系的复合材料中，也早就有了多种编织排布纤维的方式，只有陶瓷材料目前尚未有此方面的报道。为了进一步模拟多种编织排布复合材料，我们首先研究不同纤维排布方向对复合材料的韧性性能影响。选择前驱体直径 ϕ=0.5 mm 的纤维独石结构陶瓷复合材料，测量其沿不同纤维排布角度方向下的断裂韧性与断裂功，定义纤维轴向与试样截面的法线方向的夹角为纤维排布角，测量结果如表 10.5-6 所示。

表 10.5-6 纤维排布角与材料性能的关系

纤维排布角	0°	15°	30°	45°	60°	75°	90°
断裂韧性 K_{IC}/MPa·m$^{1/2}$	9.97±0.45	9.32±0.32	9.91±0.47	9.21±0.51	7.63±0.38	5.56±0.62	6.55±0.61
断裂功 W/J·m^{-2}	2 000	2 200	1 400	1 200	1 000	600	500

图 10.5-14 显示了其韧性的变化趋势。在一定的角度以下，断裂韧性的变化趋势并不很明显，只是稍有波动，在纤维排布角为 15°时，材料的断裂韧性只是稍有下降，而断裂功却可以达到最高；当与纤维排布方向夹角再进一步增大

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

时，韧性会迅速下降。断裂功与断裂韧性的变化趋势大体相近，但局部不完全吻合。造成这一变化的机理比较复杂，翟洪祥等人曾根据晶须的增韧机理分析晶须方位角对材料韧性的影响，但应用于纤维独石结构陶瓷复合材料中尚有一定的差距，目前还没有相关的机理能够完满地解释上述实验结果，尚待进一步的研究探讨。

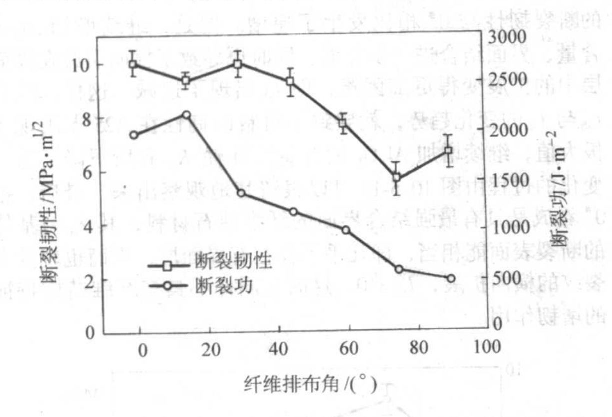


图 10.5-14　纤维排布角对纤维独石结构陶瓷复合材料性能的影响

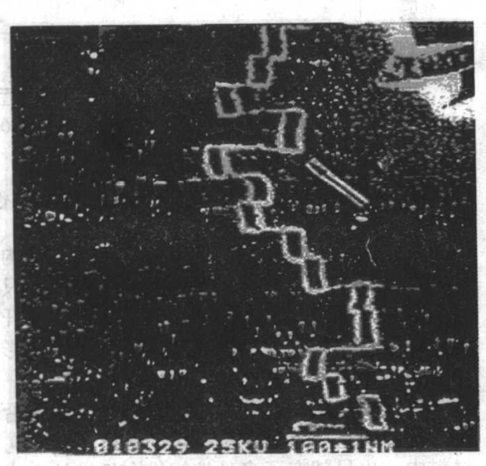
4　层状结构陶瓷复合材料的结构和性能

层状结构陶瓷复合材料具有独特的层状结构，正是这种层状结构使之表现出独特的力学性能。层状结构陶瓷复合材料独特的力学性能主要表现为高韧性、高断裂功以及非脆性断裂特性。

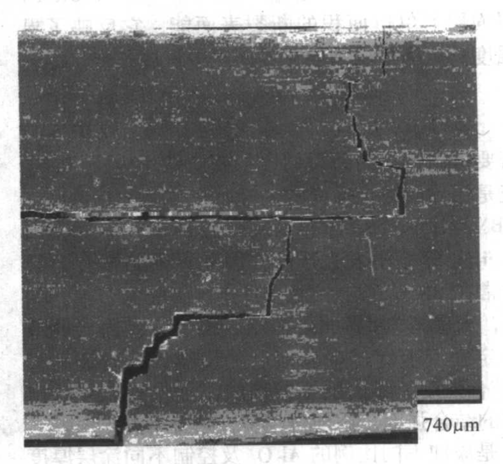
4.1　特殊的结构特征与开裂方式

从仿生结构的角度来看，设计层状结构陶瓷复合材料的目的是希望获得与天然生物结构材料相似的优异性能。结构的相似性有可能导致相近的性能。研究结果表明，含有弱界面层的层状结构陶瓷复合材料具有与贝壳珍珠层相似的结构特征和断裂行为。图 10.5-15a 是贝壳珍珠层的裂纹扩展方式，可以看出主裂纹沿着珍珠层层面之间的有机质内反复偏转，从而大大增加了裂纹扩展的路径，从而消耗了更多的裂纹扩展能量，导致断裂韧性大大提高了。研究认为，贝壳珍珠层中存在三种主要的增韧机制：裂纹偏转、片层拔出和桥接。

图 10.5-15b 是典型的 Si_3N_4/BN 层状结构陶瓷复合材料的显微形貌和裂纹扩展照片，可以看出该材料表现为非常明显的层状结构，同时还表现出与贝壳珍珠层相类似的裂纹扩展行为。主裂纹在沿着试样厚度方向上扩展时，穿过 Si_3N_4 基体片层后，遇到结合较弱的 BN 界面层，裂纹发生转向，并沿着界面层横向扩展相当长的一段距离，然后再穿过下一个基体片层。层状结构陶瓷复合材料就是通过裂纹在层间的反复偏折来消耗大量的断裂能而达到增韧的目的。其增韧机制类似于贝壳珍珠层结构。



(a) 贝壳珍珠层



(b) Si_3N_4/BN 层状结构陶瓷复合材料

图 10.5-15　贝壳珍珠层和 Si_3N_4/BN 层状结构陶瓷复合材料的裂纹扩展照片

4.2　非脆性破坏行为

为了反映层状复合材料独有的结构特征和断裂行为对韧性的贡献。目前研究人员多采用断裂韧性、裂纹扩展阻力曲线、断裂功和载荷-位移曲线来表征。断裂功是使用的更为广泛的一个指标，一般可以由载荷-位移曲线下的面积求得。载荷-位移曲线能反映层状材料在变形过程中裂纹扩展的全部过程，从中可以得到复合材料结构和性能的综合信息。

图 10.5-16 是块体 Si_3N_4 陶瓷和 Si_3N_4/BN 层状结构陶瓷复合材料的载荷-位移曲线。随着载荷的增大，块体 Si_3N_4 陶瓷表现为线弹性行为，属于脆性断裂。而 Si_3N_4/BN 层状结构陶瓷复合材料在载荷很小时是线弹性阶段，与块体材料一样。裂纹扩展后，第一层基体片层断裂，载荷降到了一个稍低的水平。由于界面层对裂纹的偏折作用，裂纹发生横向扩展。与块体材料不同的是：层状结构陶瓷复合材料一旦开裂

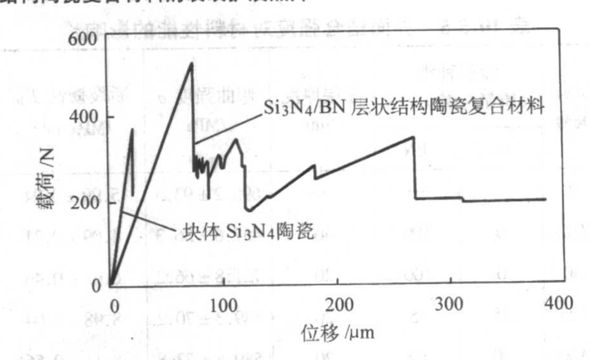


图 10.5-16　Si_3N_4/BN 层状结构陶瓷复合材料的载荷-形变曲线

并不表现为灾难性破坏，而仍然保持一定的承载能力。随着裂纹张口位移的增大，载荷会再次出现一定程度的上升，直到裂纹继续开裂，同时试样的柔度增大，曲线的斜率变得平缓，材料在最终破坏时发生很大的变形，远远大于脆性块体

陶瓷的变形量，其变化趋势与金属的塑性变形相似。显然，这种材料断裂已经不是一种单纯脆性破坏，而表现为非脆性破坏行为。

从图10.5-16还可以看出，两种材料的断裂功相差几十倍乃至上百倍，因而层状结构陶瓷复合材料相对于块体陶瓷材料来说，在断裂过程中要消耗大量的断裂能，具有非常明显的增韧效果，其抵抗破坏的能力得到了很大的提高。

4.3　层状结构陶瓷复合材料的力学性能

一般来说，层状结构陶瓷复合材料都具有显著的增韧效果，表观断裂韧性值一般比块体材料高几倍，断裂功则高几十乃至数百倍。层状结构陶瓷复合材料的力学性能主要与陶瓷基片、界面层本身的特性、二者的界面结合状态和层厚比等因素有关。要想提高层状结构陶瓷复合材料的力学性能，必须从这几个因素来考虑。

(1) 界面结合状态的影响

层状结构陶瓷复合材料可以通过调节弱界面层的结构和性能来改善其整体的力学性能。Phillipps等人指出为了使贯穿裂纹发生偏折，需要一个足够“弱”的界面，但是“弱”到什么程度，应该由一个定量的值来给出作用条件。在包含了Ⅰ型和Ⅱ型复合加载情况下，偏折贯穿裂纹需要满足界面层能量释放率 G_i 与基体能量释放率 G_m 之比小于0.15。He等人研究了平面应变状态下异质界面处裂纹偏折的条件，并推导出裂纹在异质界面偏折需要满足界面层韧性 G_i 与基体韧性 G_m 之比小于0.25。对于层状结构陶瓷复合材料来说，弱界面层对主裂纹的偏折是大幅度提高其表观断裂韧性所必需的。界面层性质的变化将直接导致材料整体性能（断裂行为、强韧性等）的变化。

Zhang等研究了SiC/C层状复合材料石墨界面层结构和性能变化对整体性能的影响。指出通过控制气相硅氧化物和界面层中石墨生成SiC的化学反应，可以改变层状材料的强韧性。蔡胜有研究了 Si_3N_4/BN层状结构陶瓷复合材料的界面层的结合强度对复合材料的力学性能的影响，通过在BN层中添加了一定量的 Al_2O_3 或 Si_3N_4，来调节界面层的结合状态，以进一步优化 Si_3N_4/BN层状结构陶瓷复合材料的力学性能。

下面将介绍不同界面调节剂对 Si_3N_4/BN层状复合材料力学性能的作用规律。

1) BN-Al_2O_3 体系　在BN弱界面层中添加不同含量的 Al_2O_3 以得到不同结合状态的界面。图10.5-17显示了界面层BN中 Al_2O_3 含量对 Si_3N_4/BN层状结构陶瓷复合材料的力学性能的影响。实验中 Si_3N_4 基体片层的厚度约为0.1 mm。

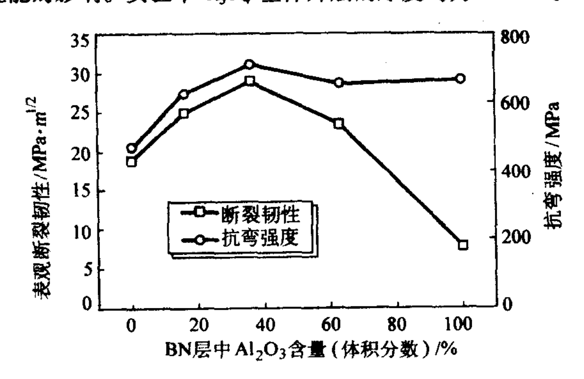


图10.5-17　BN层中 Al_2O_3 含量与 Si_3N_4/BN层状结构陶瓷的力学性能

研究结果表明，随着BN层中 Al_2O_3 含量增高，材料的表观断裂韧性逐渐提高，在 Al_2O_3 含量（体积分数）为36%时达到最大值，高达28 $MPa \cdot m^{1/2}$。进一步提高 Al_2O_3 含量，表观断裂韧性急剧降低。其强度也具有类似的变化规律。随BN层中 Al_2O_3 含量增高，强度也出现一个极值，在成分坐标轴的两端性能较低。这说明，界面层中的 Al_2O_3 对 Si_3N_4/BN层状复合材料的力学性能有改善作用，可以提高其强度和韧性指标。

加入 Al_2O_3 的目的是提高界面层结合力。在烧结过程中，BN层中的 Al_2O_3 和 Si_3N_4 基体片层中的MgO、Y_2O_3 等助烧剂相互扩散，一方面可以促进基体 Si_3N_4 层的烧结，另一方面在BN层中形成玻璃相提高界面的结合强度。因此，Al_2O_3 含量越高，BN界面层的结合力越强。但结合力太强时又不利于裂纹的扩展，所以当BN层中 Al_2O_3 含量很高时（$>60\%$），反而使 Si_3N_4/BN层状结构陶瓷复合材料的力学性能下降。这一方面可能是因为界面结合太强，整个层状复合材料已成为一个脆性的块体材料，另一方面可能是由于 Al_2O_3 与 Si_3N_4 基体之间存在较大的热失配，导致界面层的开裂。所以，只有在 Al_2O_3 含量适中时，才能充分发挥 Al_2O_3 对BN弱界面层的调节作用。

2) BN-Si_3N_4 体系　为了得到从很弱到很强的基体片层之间界面的结合力，在BN层中加入了与基体相容性很好的 Si_3N_4，并考察相应的层状复合材料力学性能的变化规律。图10.5-18显示了不同的界面层成分对 Si_3N_4/BN层状结构陶瓷复合材料力学性能的影响。Si_3N_4 基体片层的厚度约为0.1 mm。可以看出，随着BN层中 Si_3N_4 含量增高，Si_3N_4/BN层状复合材料的力学性能随界面层的成分发生显著的变化。这说明界面层的性质随着 Si_3N_4 的加入发生了本质改变。

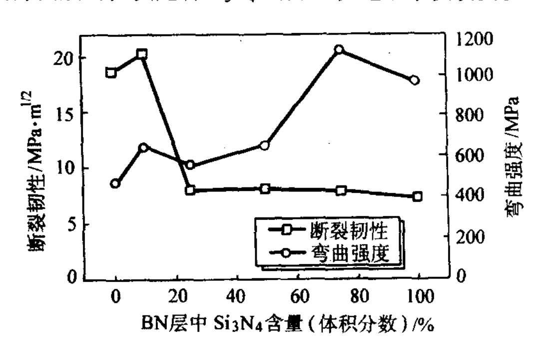


图10.5-18　BN层中 Si_3N_4 含量与 Si_3N_4/BN层状陶瓷的力学性能

在BN界面层中加入 Si_3N_4 界面调节剂，其作用与添加 Al_2O_3 界面调节剂的作用有所不同。在烧结过程中，基体 Si_3N_4 层中的烧结助剂会部分扩散到BN界面层中，促进了掺有 Si_3N_4 的BN界面层的烧结。随着 Si_3N_4 含量的增加，BN界面层的结合强度增加。当 Si_3N_4 含量增加到接近100%（质量分数）时，界面层基本上全部为 Si_3N_4，与基体 Si_3N_4 几乎相同，从而界面消失，整个材料表现出与块体 Si_3N_4 相同的脆性断裂特性。图10.5-19是界面层结合强度与界面层调节剂 Si_3N_4 添加量的关系。

从图10.5-19可以看出，随着BN界面层中 Si_3N_4 含量的增加，界面层的剪切强度随之呈线性地增加。当 Si_3N_4 含量为0时（不添加），界面层结合强度最小，界面结合过弱，这样虽然裂纹能够在界面层中很好地偏转，但是消耗的能量很小，增韧效果不明显，而且材料强度很低；当 Si_3N_4 含量为100%时，界面层与基体层成分相同，材料整体上与块体 Si_3N_4 陶瓷相似，表现为纯脆性行为；只有当 Si_3N_4 含量适中时，界面结合状态也适中，既有利于裂纹偏转，获得较高的断裂韧性，又有利于提高材料整体的强度。

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

图 10.5-19　Si_3N_4/BN 层状陶瓷中界面层结合强度与界面层调节剂 Si_3N_4 添加量的关系

从以上结果可看出，通过改变界面层的成分，可以明显地影响层状结构陶瓷复合材料的力学性能。而且在界面层中添加 Si_3N_4 与添加 Al_2O_3 对层状结构陶瓷复合材料的强度和韧性的影响规律不同，说明 Si_3N_4 和 Al_2O_3 对 Si_3N_4/BN 层状复合材料来说是不同的界面层调节剂。

（2）陶瓷基片的强化

在层状结构陶瓷复合材料体系中，弱界面层主要决定了材料的断裂韧性，而材料的强度水平主要是由陶瓷基片决定的。黄勇等人的研究结果表明，在基体 Si_3N_4 片层中加入一定数量的 SiC 晶须和晶种，在保持原有较高的断裂韧性的基础上，可以明显地提高复合材料的强度，实验结果如表 10.5-7 所示。

表 10.5-7　添加晶须或晶种对 Si_3N_4/BN 层状结构陶瓷复合材料力学性能的影响

试样编号	添加物（质量分数）/%		弯曲强度 σ_f/MPa	断裂韧性 K_{IC}/MPa·m$^{1/2}$
	β 晶种	SiC 晶须		
0	0	0	498.37±22.72	15.12±1.14
1	3	0	850.40±72.20	11.37±0.75
2	0	20	651.47±74.94	23.36±2.01
3	3	20	709.51±89.61	28.90±4.14

注：界面层成分为：25% Al_2O_3 + 75% BN。

从实验结果可以看出，在陶瓷基体中加入 β-Si_3N_4 晶种或 SiC 晶须，可以明显地提高复合材料的强度和断裂韧性，当二者搭配添加时，强韧化效果更好。

在陶瓷基体中添加了 β-Si_3N_4 晶种以后，尽管添加量很少，只有 3%（质量分数），但在氮化硅的液相烧结过程中，它作为成核生长的核心，使材料中新生成的 β-Si_3N_4 晶粒具有很大的长径比，并由于成形工艺和热压烧结的特点，SiC 晶须和新生长的 β-Si_3N_4 相晶粒呈很好的二维定向排布，从而明显地强化和增韧了陶瓷基体，材料在破坏时也将消耗更多的断裂能，因而在提高复合材料强度的同时也提高了其断裂韧性。而 SiC 晶须的长径比高于 β-Si_3N_4 晶粒，因而在陶瓷基体中加入晶须后，其强韧化效果比 β-Si_3N_4 晶种更好。当二者结合使用时，由于这两种增韧相在尺寸上相互搭配，所以强化和增韧的效果更加明显。

由于层状结构陶瓷复合材料的基体片层成形过程中，如轧膜成形，基体中的长柱状晶须或 β-Si_3N_4 晶粒会产生一定的定向排布，在后续的热压烧结过程中，这种定向排布效果更加明显，因此，这种长柱状晶须或 β-Si_3N_4 晶粒的定向排布进一步提高了材料的断裂韧性和强度。

表 10.5-8　基体片层对 Si_3N_4/BN 层状复合材料力学性能的影响

素坯片层厚度/mm	瓷体片层厚度/mm	弱界面数目/层·mm^{-1}	K_{IC}/MPa·m$^{1/2}$	σ_b/MPa
0.2	0.087	8.5	28.90±4.14	709.51±89.61
0.4	0.13	6.0	28.40±4.49	740.64±78.94
0.8	0.36	3.0	18.75±4.41	518.93±112.94
1.6	0.61	1.5	9.55±1.49	704.09±127.19
3.2	1.31	0.75	11.67±3.53	572.50±73.02

注：界面层成分：BN∶Al_2O_3 = 1∶0.36。

（3）基体片层厚度的影响

表 10.5-8 是不同基体片层厚度的 Si_3N_4/BN 层状复合材料的力学性能。随着基体片层厚度的减小，复合材料单位厚度上的弱界面层数增加，提高了横向裂纹扩展的机会，而且贯穿裂纹扩展被局限在更小的范围内，导致了材料的断裂过程具有更加丰富的细节，材料的断裂韧性、断裂功都逐步得到提高，而强度会略有下降。

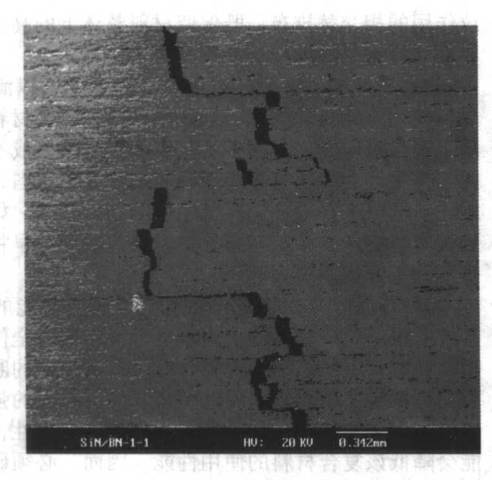
从表 10.5-8 可以看到，断裂韧性随基体片层厚度减小而迅速增大，其增韧数值的变化水平和数量级都是通常采用的颗粒、晶须增韧方法所无法达到的，这也说明了层状结构是增韧的关键。

5　不同尺度多级增韧机制的协同增韧作用

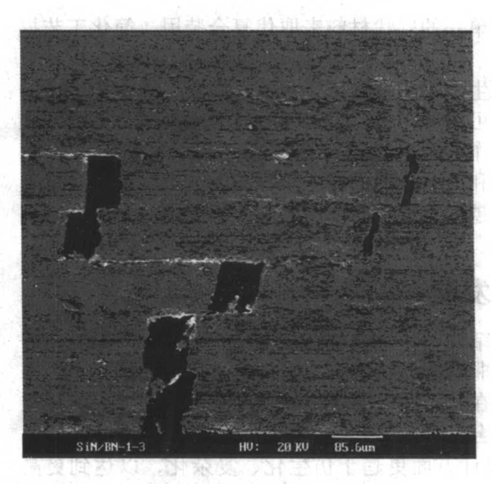
层状结构陶瓷复合材料之所以具有很高的断裂韧性，主要是来自于弱界面层的增韧作用。Liu 等人在报道层状 Si_3N_4/BN 复合材料的断裂行为时，把该材料的高韧性归结为片层结构对主裂纹的偏折和裂纹尾流区内互锁片层的桥接作用。在相似结构和材料体系中，汪长安等人研究了层状复合材料的增韧机制，认为是弱界面层对裂纹的偏折、裂纹分支、基体片层的破坏以及基体片层中增韧机制作用的综合结果。当陶瓷基体中加入晶须、晶种时，晶须或长柱状的晶粒对陶瓷基体起到强韧化作用。当裂纹扩展进入陶瓷基体时，晶须或长柱状晶粒可通过裂纹桥接、钉扎、晶须（晶粒）拔出、裂纹偏转等机制，进一步起到增韧作用。图 10.5-20 显示了弱界面层对裂纹的偏折作用、基体片层的桥接、摩擦拔出等增韧机制。

所以，在层状结构陶瓷复合材料中存在着不同尺度上的多级增韧机制的协同增韧作用。弱界面层对裂纹的偏折作用是主要的增韧机制，其作用区的尺寸较大，称为一级增韧机制；当裂纹扩展到陶瓷基体时，晶须的增韧作用称为二级增韧机制，其作用区与裂纹尖端后方尾流区的尺寸相当；在裂纹尖端，长柱状晶粒与裂纹相互作用，进一步阻碍了裂纹的扩展，其作用区比晶须更小，称为三级增韧机制。当然，如果在基体中加入其他增韧相，如 ZrO_2 或其他强化弥散相，则还存在着其他的增韧机制。正是这些不同尺度的多级增韧机制的协同增韧作用，使得层状结构陶瓷复合材料具有很高的断裂韧性。

除了定性地描述层状结构陶瓷复合材料的增韧机制以外，人们还对增韧机制的模型进行了定量的分析和研究。Phillipps 等人在研究层状 SiC/C 复合材料的力学性能时，提出了一个含有沿厚度方向扩展的贯穿裂纹的力学模型。郭海等对该模型进行了部分修改，对复合材料的结构、裂纹扩展条件、断裂过程分析等方面进行了基本假设，分析了材料的断裂过程，进而建立了层状结构陶瓷复合材料的断裂模型。郭香华等人从叠层梁模型的角度，运用断裂力学知识进行了



(a) 弱界面对裂纹的偏折机制



(b) 基体片层的桥接和摩擦拔出机制

图 10.5-20 Si_3N_4/BN 层状结构陶瓷复合材料中的裂纹扩展形貌

层状结构陶瓷复合材料的力学分析和性能预测。郭香华等人运用有限元原理模拟了层状结构陶瓷材料的断裂模型。蔡乾煌等人和伍章健等人分别运用三维圆筒剪滞带模型研究了纤维独石结构陶瓷材料的断裂行为和性能。研究了用这些力学模型可以计算断裂功、载荷-位移曲线以及层片的厚度和界面层结合状态等因素的影响，所模拟计算的结果与实际实验有着较好的吻合，对材料的设计有一定的指导意义。但是，由于这些模型大多对材料的结构和受力过程进行了简化，因而模型的准确性还有待于进一步发展，比如，还应进一步考虑裂纹扩展的随机性、裂纹在横向扩展过程中层片之间的摩擦滑动、尾流区中片层的桥接等机制。

6 仿生结构陶瓷复合材料的应用

众所周知，新型结构陶瓷材料具有高强、高硬、质量轻、耐磨损、耐腐蚀、耐高温、抗氧化等一系列优异的性能，是金属、有机材料所无法比拟的，因而具有非常广阔的应用前景。陶瓷材料在机械、石油化工、航空航天、电力等领域都有着越来越大的应用。近些年来，陶瓷材料在军事领域中的应用也不断扩大，正显示出其独特的应用潜力。

首先，陶瓷材料具有密度小、高硬度、高耐磨性、高的压缩强度和高应力值，因而具有优良的弹道性能。国外已应用陶瓷作为坦克、直升机、人体的防弹装甲。越战时，美国军用直升机采用了 B_4C 作为防弹层，采用了 Al_2O_3 陶瓷作为坦克防弹层。陶瓷材料作为人身防弹背心、头盔等，既轻又安全。陶瓷装甲的吸能机理可分为三个阶段：第一阶段，由于陶瓷的高硬度，使弹头变钝，难以穿透或被反弹回去；第二阶段陶瓷表面被破碎，吸收冲击能量；最后由于张应力的作用，陶瓷板形成断裂锥体。目前，碳化硼、氧化铝、碳化硅、氮化硅均可用于各种防弹的材料。

其次，陶瓷材料耐高温（可达 1 400℃以上）、耐磨损、自润滑、变形小，可以用来作为在高温、磨损的条件下使用的部件材料，如 SiC 陶瓷可用来作为枪、炮、火箭、导弹等发射筒的内衬材料，高性能的复合材料可作为飞机、航天飞行器等的表面材料。目前在军事上已有应用。

还有，陶瓷材料具有良好的抗氧化、耐酸碱的腐蚀、抗冲刷等特性，可用来作为各种腐蚀性环境下使用的部件的表面材料，如可用来作为军舰、潜艇等的表面层，可耐海水的浸蚀、防泥沙的冲刷等，还可作为深水下鱼雷的发射罩等。陶瓷材料还可以防辐射，可用来作为核武器的防护层、防辐射的视窗材料等。

总之，由于陶瓷材料独特的性能，使得它们在军事上具有非常广泛的应用前景。世界各国均投入了大量的人力物力，积极开展陶瓷材料在军事上的应用研究。目前，陶瓷材料在军事上的应用研究正方兴未艾。

仿生结构陶瓷材料与目前在军事上常用作防弹装甲的几种陶瓷材料相比，具有更优异的力学性能，如表 10.5-9 所示。

表 10.5-9 适用于防弹装甲的几种陶瓷材料的性能对比

材料	密度 /$g\cdot cm^{-3}$	弹性模量 /GPa	抗弯强度 /MPa	断裂韧性 /$MPa\cdot m^{1/2}$	断裂功 /$J\cdot m^{-2}$	抗冲击韧性 /$J\cdot cm^{-2}$
B_4C	2.5	400	400	3.0	—	
Al_2O_3	3.8	340	350	2.0	40	5
SiC	3.2	370	400	3.5	78	18
Si_3N_4	3.2	320	800	6.5	100	20
Si_3N_4/BN 层状结构陶瓷	3.0	300	800	28.0	>4 000	79
Si_3N_4/BN 纤维独石陶瓷	3.0	300	750	24.0	>4 000	63

从表 10.5-9 结果可以看出，具有仿生结构特征的 Si_3N_4/BN 层状结构陶瓷和 Si_3N_4/BN 纤维独石陶瓷材料比块体材料具有更好的韧性和抗冲击性能。如果将这些仿生结构陶瓷材料应用于军事上，将会带来更好的应用效果。如果用于防弹

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

装甲将可能用单一的层状材料来取代复合装甲，简化工艺提高效益。

高性能仿生结构陶瓷可用于飞机、坦克、人体等表面的防弹材料，也可用作飞机、航天飞行器等耐高温抗磨损的表面材料，还可作为军用船只、潜艇等的防腐防蚀表面材料，随着工艺技术和力学性能的进一步提高，该类材料在军事上必然会发挥出越来越重要的作用，其应用范围也必然会得到进一步的扩大。

7 未来的发展方向

虽然层状结构陶瓷复合材料在高断裂韧性、高断裂功等性能方面具有非常明显的优点，但是，从目前的研究水平来看，它仍然存在着一些需要解决的问题。以下几点可能是层状结构陶瓷复合材料未来的发展方向。

1）结构设计方面更趋于仿生化、复杂化，以达到更高的综合使用性能。为了能够达到实际应用的程度，层状复合材料的力学性能还需要进一步改善。对于由弱界面层分隔的层状复合材料，其表观断裂韧性虽得以提高，但是会削弱强度、抗疲劳、高温力学性能等指标。因此，需要采用一些弥补措施。其中包括基体片层的结构设计和弱界面层的显微结构设计。例如可以将目前的材料设计根据服役条件，按照设计“器件”的方法，把材料的各组成部分当成具有一定功能的“部件”，将“部件”组装起来就构成了具有现代意义的复合材料。因此，要综合考虑复合材料面临的使用条件，使其宏观结构从“均一结构”发展到“非均一结构”。弱界面层也可以采用非均一结构，即由起强度作用的相和起偏折裂纹作用的相交替排布，既保留材料整体上的高韧性又能够使界面层具有足够的疲劳和蠕变抗力。

2）制备工艺更趋于实用化、简单化，以满足工业上大规模使用。到目前为止，层状结构陶瓷复合材料的研究都局限于实验室研究，其制备工艺都相当复杂，成本高，不利于大规模生产。为了将来大规模使用该复合材料，必须开发实用化、低成本、适合规模化生产的制备技术，如发展多层流延技术、特殊的涂层与叠层技术等，以期尽早将该复合材料推广到工业应用中去。

3）开展疲劳、蠕变、耐久性等使用性能的研究，探讨其失效机理及寿命预测，为该复合材料的安全使用提供理论指导。尽管层状结构陶瓷复合材料具有很高的断裂韧性和断裂功，但是由于弱界面层的引入，使得材料的强度、抗疲劳等特性受到影响，而且带来了很强的各向异性，这些因素可能会降低该复合材料的使用性能。因而，必须研究该复合材料在实际使用时的失效破坏机理、抗疲劳特性，并根据其失效机理进行寿命预测，优化材料的结构设计，使其具有更好的使用性能。

4）开展层状结构陶瓷复合材料的强韧化机制及设计理论的研究。层状结构陶瓷复合材料的强韧化机制还有待于进一步研究，特别是从力学模型出发，研究多种强韧化机制的协同和耦合增韧作用，定量分析各种机制的影响因素对复合材料强韧化效果的影响，建立一套层状结构陶瓷复合材料的设计理论，以达到根据实际使用的要求从理论上设计和制造材料。

编写：黄　勇（清华大学）
汪长安（清华大学）

第 6 章　陶瓷基复合材料的制备技术

1　料浆浸渗-热压烧结法

料浆浸渗-热压烧结（slurry infiltration and hot press）是一种传统的陶瓷基复合材料的制备方法，该方法的工艺过程是：先将纤维束高温处理除胶，然后通过装有的料浆槽中，使陶瓷料浆均匀涂挂在每根单丝纤维的表面，再将浸过料浆的纤维缠绕在轮毂上制成无纬布，无纬布经过干燥后切割成预制片，最后将预制片叠层至所需的结构和厚度放在石墨模具中进行热压烧结，制成陶瓷基复合材料（图 10.6-1）。

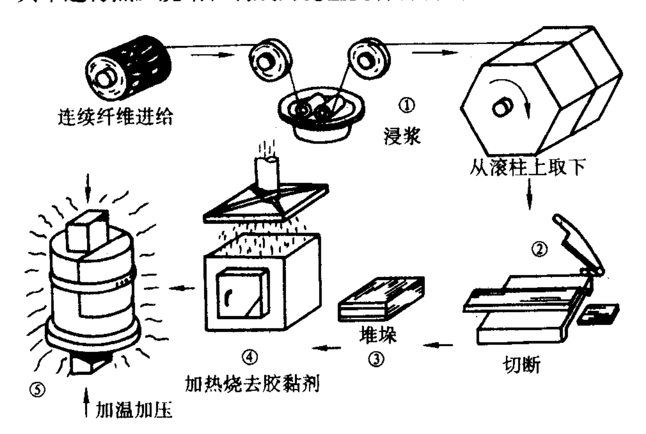


图 10.6-1　料浆浸渗-热压烧结示意图

在该方法中，料浆的组成和性能至关重要。料浆通常由溶剂（水、乙醇等作为载体）、陶瓷粉末和有机结合剂三个部分组成。为了改善溶剂与陶瓷粉末以及纤维之间的润湿性能，通常需要加入表面活性剂。陶瓷粉末的形状最好为球形并且尺寸尽可能细小，当粉末的直径与纤维直径之比值大于 0.15 时，粉末很难浸渗到纤维束内部的单丝纤维之间；为了保证粉末充分向纤维束内部浸渗，粉末与纤维的直径之比通常应小于 0.05 为宜。在混合浆体中各材料组元应保持散凝状，即在浆体中呈弥散分布，这可通过调整水溶液的 pH 值来实现，对浆体进行超声波振动搅拌则可进一步改善弥散性。加入少量烧结助剂，能显著降低材料的烧结温度，避免纤维和基体之间发生化学反应，如在 C/Si_3N_4 体系中，加入少量 Li_2O、MgO 和 SiO_2，可使烧结温度从 1 700℃降低到 1 450℃；加入 ZrO_2 可以有效地改善纤维和基体之间热应力失配情况，避免基体上出现热裂纹。

料浆浸渗-热压烧结法的最突出优点如下。

1）烧结时间短，制造成本低　由于采用热压方法进行烧结，复合材料的致密化时间仅为约 1 h。

2）复合材料的致密度和性能高　在高温烧结过程中通常都存在有一定数量的液相，在机械压力的作用下能实现复合材料的充分烧结，显著降低了复合材料内部的残留孔隙的存在对材料力学性能的影响。

3）尤其适合纤维增强的玻璃和玻璃陶瓷基复合材料，如 C/SiO_2，SiC/LAS，SiC/BAS 和 SiC/CAS 等；同时也适于制造烧结过程中存在足够多液相的陶瓷基复合材料，如 C/Si_3N_4 复合材料。

该方法的主要不足之处如下。

1）复合材料的结构和形状受限，由于纤维预制体是通过铺层的方法获得，因此只能制造形状简单的复合材料，并且具有明显的各向异性。

2）复合材料的高度和尺寸受限，为了保证烧结过程的顺利进行，必须对预制体施加 20～30 MPa 的机械载荷，这样石墨模具的强度限制了构件的尺寸大小；同时在对预制体施加压力的过程中，由于摩擦力的作用会沿高度方向造成压力梯度，为了保证复合材料内部密度的均匀性，构件的高径比 *H*/*D* 小于 0.45 为宜。

3）不适合于固相烧结的材料体系，在热压烧结过程中作用在固体粒子的机械载荷作用会对纤维造成严重损伤。

2　直接氧化沉积法

直接氧化沉积法（Direct Oxidating Deposition），是利用熔融金属氧化来制备陶瓷基复合材料的一种方法，其工艺过程如图 10.6-2 所示。这种工艺最早是由美国 Lanxide 公司发明的，故又称 LANXIDE 法，其制品已经用作坦克防护装甲材料。它是将纤维预制体置于熔融金属上，金属液一面在虹吸作用下浸渍到预制体中，另一面在 1 200～1 400℃的高温下被空气氧化生成陶瓷，沉积和包裹在纤维周围，而形成纤维增韧陶瓷基复合材料。

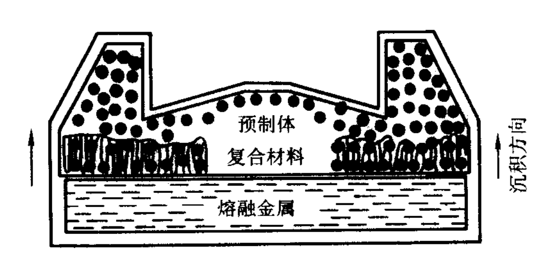


图 10.6-2　直接氧化沉积法示意图

直接氧化沉积法目前主要限于用金属铝制备氧化铝基陶瓷基复合材料，因为虽然通过氧化反应可生成氧化物的金属很多，但这些金属或者因熔点过高或者因生成的氧化物不适合用作结构陶瓷，因此受到限制。

为降低材料的烧成温度，铝液中通常需要添加少量的硅和镁，它们在加热时和铝一起被氧化，生成氧化硅和氧化镁，在材料中起助烧剂的作用，以降低材料的烧结温度。另外，由于在这样的氧化条件下，金属不能被彻底完全氧化，所以材料中总是要含有少量的残余金属。通过控制加热温度可以在一定程度上控制金属的残留量。由于 CMC 中还存在一些尚未完全氧化的金属，因此高温性能有所下降。

如在空气中，熔化的铝将形成氧化铝。图 10.6-3 描述液态金属的生长过程。如若想要形成氮化铝，熔化铝与氮反应可形成氮化铝，其反应式为：

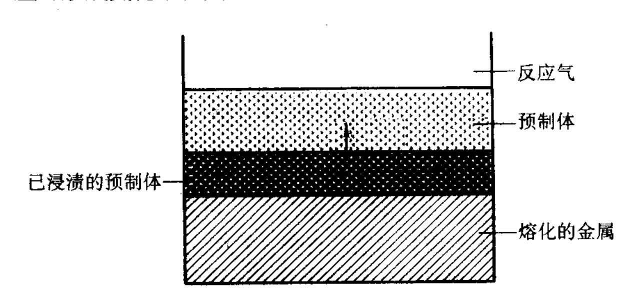


图 10.6-3　熔化金属的生长过程

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

$$Al + 空气 \longrightarrow Al_2O_3$$
$$Al + 氮气 \longrightarrow AlN$$

这种方法的优点是工艺相对简单，对纤维损伤小，可以制备复杂形状的零部件。缺点是不可避免地有金属残存，影响材料的高温性能；只限于制备氧化铝基陶瓷和抗高温氧化性强的纤维材料。

3　化学气相浸渗法

化学气相浸渗法（Chemical Vapor Infiltration，CVI法）起源于20世纪60年代中期，是在化学气相沉积法（Chemical Vapor Deposition，CVD法）基础上发展起来的一种制备陶瓷基复合材料的新方法。1962年由Bickerdike等人提出了CVI法之后，首先成功地应用于C/C复合材料的制造。70年代初期，Fitzer和Naslain分别在德国Karsruhe大学和法国Bordeaux大学利用CVI法进行SiC陶瓷基复合材料的制备，1984年Lackey在美国Oak Ridge国家实验室（ORNL）提出了FCVI（Forced CVI）法制备陶瓷基复合材料，但有关CVI基础理论和模型的研究直到20世纪80年代后期才开展。

在CVI过程中，反应物是以气体的形式存在，能渗入到纤维预制体的内部发生化学反应，并原位进行气相沉积在纤维表面形成SiC基体。与其他方法（液相法和固相法）相比，CVI的突出优点如下。

1）能在较低温度进行高温材料的制备，SiC陶瓷材料的烧结温度通常高达2 000℃以上，而采用CVI法则能在900～1 100℃的温度下制备出高纯度和高致密度的SiC陶瓷：

$$CH_3SiCl_{3(g)} + excess\ H_{2(g)} \rightarrow SiC_{(s)} + 3HCl_{(g)} + excess\ H_{2(g)} \tag{10.6-1}$$

2）能制备出硅化物、碳化物、硼化物、氮化物和氧化物等多种陶瓷材料，并能实现微观尺度上化学成分的设计与制造。

3）能制备出形状复杂、近尺寸（near-net-shape）和纤维体积分数高（$V_f = 60\%$）的复合材料部件。

4）制备过程中由于没有机械载荷的作用，纤维的性能损伤程度小。

CVI法的主要缺点是生产周期长，复合材料的致密度不高（通常都存在10%～15%的孔隙率）。但由于材料内部存在大量的连续纤维，能有效提高抗裂纹扩展的阻力，因此仍然具有很强的实用性。在连续纤维增韧碳化硅陶瓷基复合材料领域，CVI法是最早得到实用并成为商业化生产的方法，最早开展这一领域研究工作的单位主要有：法国Bordeaux大学，法国SEP公司，德国Karsluhe大学和美国Oak Ridge国家实验室等；从20世纪90年代开始西北工业大学等单位开展了系统深入的研究工作，并取得了显著进展。

3.1　化学气相浸渗过程的实现

化学气相浸渗系统必须具有的功能是：将反应气体及稀释气体通入到反应器内部，并能进行测量与控制；为反应气体提供热量，并通过自动系统将热量反馈至加热器，以控制化学反应和沉积温度；将沉积区域内的副产物气体排除并安全处理。确定化学气相浸渗系统时考虑的因素包括：

工艺参数：温度、压力以及输入气体的成分。

系统化学：在反应时可能形成的化学物质的成分，热力学和动力学特性以及反应机理。

质量传输特性：气体的扩散、热对流和强制对流。

气流特性：气流动类型、流场、黏度和速率。

图10.6-4为典型的CVI设备系统示意图，其中主要包括：气体供给与控制系统、反应器系统、真空系统和尾气处理系统等。

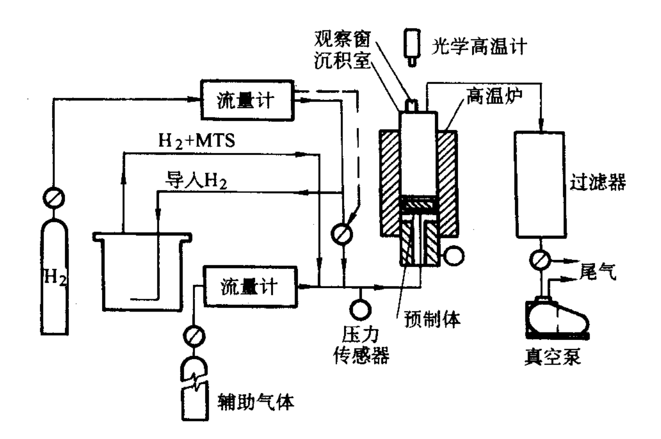


图10.6-4　典型的CVI设备系统示意图

（1）气体供给与控制系统

化学气相浸渗过程的驱动力来源于化学反应体系中反应物的过饱和度，过饱和度决定沉积物的化学成分、组织结构和性能，因此必须对反应物体系中各组分气体流量进行严格控制（图10.6-5）。对于无腐蚀性的气体，能够直接通过流量计实现供给；而对于存在严重腐蚀性的液态气源（一甲基三氯硅烷），则需要载气（氢气）并通过鼓泡的方式实现气体的供给与控制。

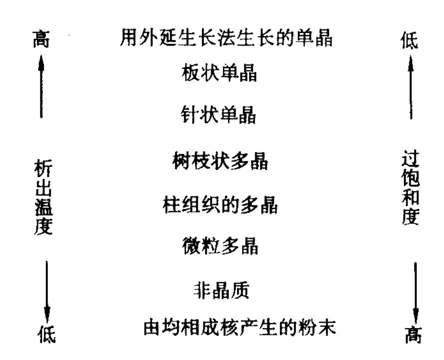


图10.6-5　沉积产物的形态与析出温度和过饱和度的关系

（2）反应器系统

反应器是化学气相浸渗系统中的关键部件。反应器的设计主要是从气体的流场和温度场出发来进行。

在大多数CVD系统中，气流是层流的，某些局部区域存在湍流。气体在反应室的流动相当复杂，不仅与反应室的几何形状有关，而且与反应室内部构件的几何形状和数量有关；与此同时，气体的流场和温度场之间存在强烈的耦合作用，并影响到化学气相浸渗过程。

反应器的设计不仅应该保证流场和温度场的均匀性，而且应该避免回流和涡流的出现、避免同质气相形核，得到均匀致密的沉积物。

（3）真空系统

根据气体运动学理论，气体分子的平均自由程$\bar{\lambda}$与环境气氛的压力p之间的关系为：

$$\bar{\lambda} = \frac{KT}{\sqrt{2}\pi d^2 p} \tag{10.6-2}$$

式中，K为玻尔兹曼常数；T为绝对温度；d为气体分子的有效直径；p为环境气氛压力。

显然，环境气氛的压力越低，气体分子的自由程越大，则越有利于气体的扩散过程的进行，获得表面质量高、致密和均匀的薄膜。因此，化学气相浸渗过程通常在减压情况下进行。

（4）尾气处理系统

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

化学气相浸渗的反应物大多是金属氯化物，同时这些金属氯化物在高温经过化学反应后有氯化氢气体生成，尾气具有很强的腐蚀性，设备环境造成严重污染。采用碱阱和冷阱是常用的尾气处理方法，其中碱阱（氢氧化钠）主要是用来中和氯化氢气体，冷阱是利用液氮的强烈制冷作用将未反应的气体和反应中间产物气体冷凝。

3.2　CVI 的工艺原理与方法

(1) CVI 过程的模型

CVI 是一个极为复杂的过程，涉及到反应化学、热力学、动力学和晶体生长等多方面的内容。为了描述 CVI 工艺过程，Spear 在 1984 年就提出了一个简单而巧妙的模型（图 10.6-6）：

1) 反应气体被强制导入系统；
2) 反应气体由扩散和整体流动（黏滞流动）穿过边界层；
3) 气体在基体表面的吸附；
4) 吸附物之间的或者吸附物与气态物质之间的化学反应；
5) 吸附物从基体解吸；
6) 生成气体从边界层到整体气体的扩散和整体流动（黏滞流动）；
7) 将气体从系统中强制排出。

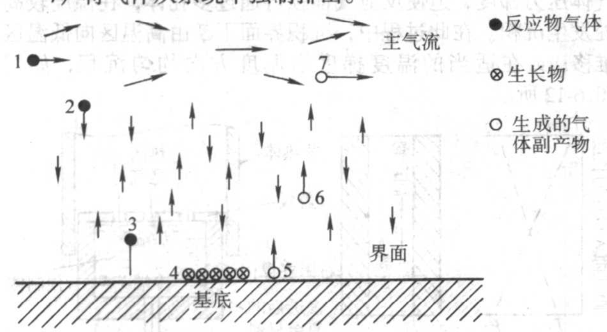


图 10.6-6　CVI/CVD 动力学模型示意图

(2) 典型的 CVI 工艺方法

CVI 工艺方法通常可以分为五种（图 10.6-7）：等温等压 CVI（ICVI）、热梯度等压 CVI、等温强制对流 CVI、热梯度强制对流 CVI（FCVI）和脉冲 CVI（PCVI）等。其中最典型的有等温等压 CVI、热梯度强制对流CVI(FCVI)和脉冲 CVI(PCVI)三种。

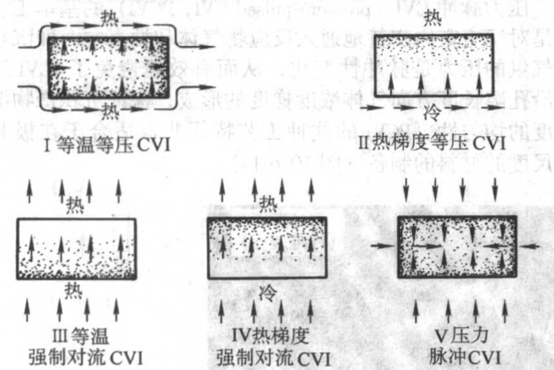


图 10.6-7　五种常见的 CVI 工艺方法示意图

ICVI 法又称静态法，将纤维预制体放在温度和气氛压力均匀的空间，反应物气体通过扩散渗入到纤维预制体内发生化学反应并进行沉积，而副产物气体再通过扩散向外逸散。如图 10.6-8 为 ICVI 法示意图。ICVI 法的最大优点是能在同一炉中制造出大量的复合材料构件，并且构件的尺寸和几何形状不受限制。其缺点是致密化过程较慢，但却能通过扩大规模弥补这一不足，非常适合于工业化大批量生产。

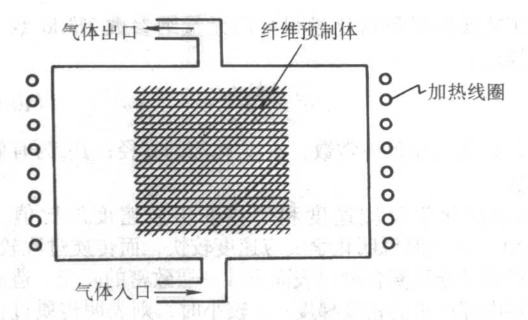
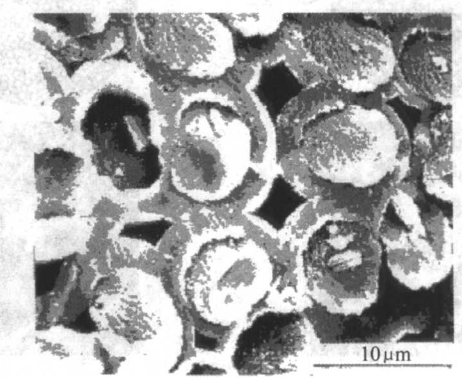
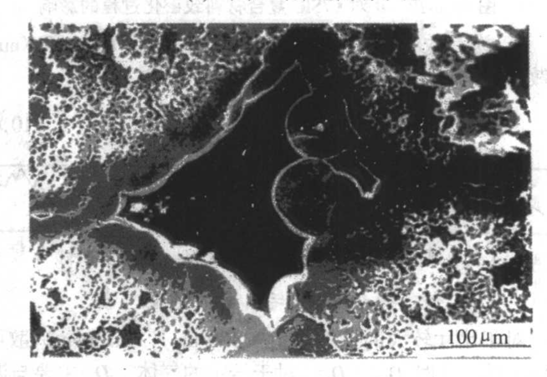


图 10.6-8　等温化学气相沉积（ICVI）示意图

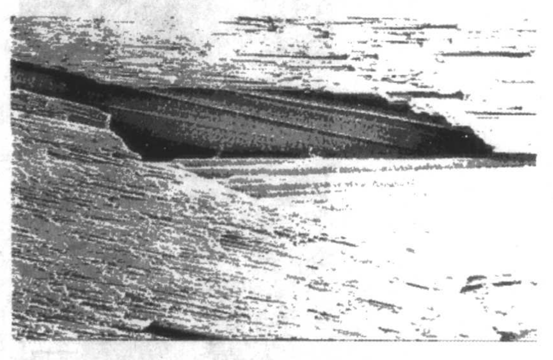
由于纤维预制体内部纤维与纤维之间的间隙很小，ICVI 致密化过程通常可用一端封闭的毛细管模型描述，主气流区的反应物气体通过扩散向孔隙内部传输，经过化学反应生成的副产物气体向孔隙外部传输，在孔隙的外部反应物气体浓度高，而在孔隙内部副产物气体浓度高。随着沉积过程的进行，孔隙外部的沉积速度较大，并逐渐将内部孔隙封闭（图 10.6-9）。



(a) 纤维/纤维之间的小孔



(b) 纤维束之间的大孔



(c) 沿纤维轴向的孔的形状

图 10.6-9　C/SiC 复合材料内部的残留孔隙

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

工艺参数对致密化过程可用无量纲参数 Thield 数（θ）进行描述：

$$\theta^2 = \frac{k_s d_p}{D_{eff}} \tag{10.6-3}$$

式中，k_s 为化学反应常数；d_p 为孔隙的直径；D_{eff} 为有效扩散系数。

θ 表征化学反应速度和气体的传质速度的比值（图 10.6-10）。θ 大时说明化学反应速度较快，而传质过程较慢，从而很容易导致复合材料表面形成一层致密的硬壳，造成复合材料内部严重的密度梯度；θ 较小时，则表明传质过程较快，反应物气体很容易渗透到纤维预制体的内部，然后发生化学反应，所得到的复合材料具有很好的密度均匀性和较高的致密度。因此，ICVI 过程通常都在较低温度和较低压力下进行，即在有效控制化学反应速度的前提下，提高气体的传质速度。

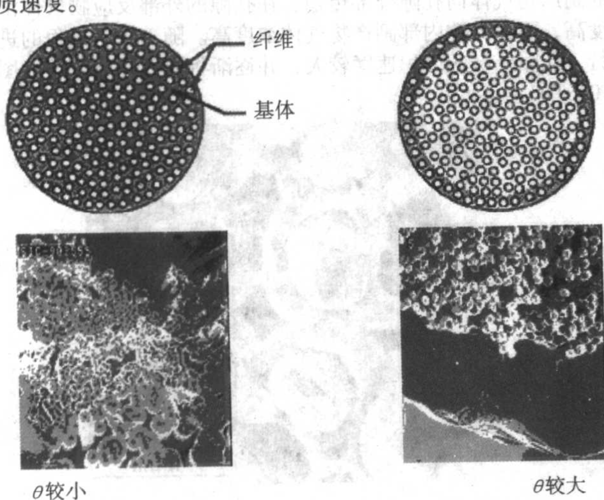


图 10.6-10 θ 对 C/SiC 复合材料致密化过程的影响

D_{eff} 为有效扩散系数由 Fick 扩散系数（D_F）和 Knudsen 扩散系数（D_K）两部分组成（见图 10.6-11）：

$$\frac{1}{D_{eff}} = \frac{1}{D_F} + \frac{1}{D_K} \tag{10.6-4}$$

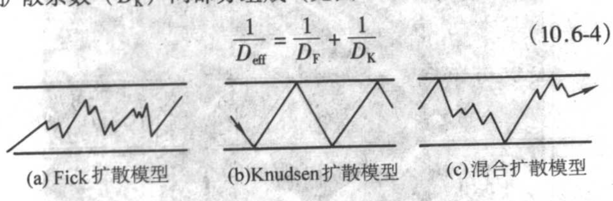


图 10.6-11 毛细管中的扩散

对于尺寸较大的孔隙（$d_p > 100\ \mu m$），Knudsen 扩散可以忽略不计，此时 $D_{eff} = D_F$。对于给定的气体，D_F 主要与温度和压力有关：

$$D_F = D_0 T^m p^{-1} \tag{10.6-5}$$

式中，D_0 为常数；T 为绝对温度；p 为气氛压力；$1.5 < m < 2$。

在 C/SiC 复合材料制备过程中，由于纤维束内部纤维之间的孔隙本身就比较小，同时随着 CVI 过程的进行，原始尺寸较大的孔隙也会愈来愈小，当孔隙尺寸小于 10 μm 时，气体的传输主要取决于 Knudsen 扩散。

$$D_K = \frac{d_p}{3}\left(\frac{8RT}{M}\right)^{3/2} \tag{10.6-6}$$

式中，M 为反应气体的摩尔质量。

从 Knudsen 扩散系数的表达式可以看出，D_K 只与反应气体的种类、孔隙的尺寸和温度有关，而与反应气体的压力无关，这一点与 Fick 扩散之间存在明显的差异。由于制备 C/SiC 复合材料所用的反应气体大多采用 CH_3SiCl_3，摩尔质量为 148 g/mol，比制备 C/C 复合材料用反应气体 C_3H_6 的大 3.5 倍，这是 C/SiC 复合材料难以致密化的重要原因。

美国橡树岭国家实验室（Oak Ridge National Laboratory, ORNL）为了解决致密化速度慢的问题，提出了 FCVI 方法。这种方法是动态 CVI 法中最典型的方法，在 FCVI 过程中，在纤维预制体内施加一个温度梯度，同时还施加一个反向的气体压力梯度，迫使反应气体强行通过多孔体，在温度较高处发生沉积。在此过程中，沉积界面不断由高温区向低温区推移；或在适当的温度梯度沿厚度方向均匀沉积，如图 10.6-12 所示。

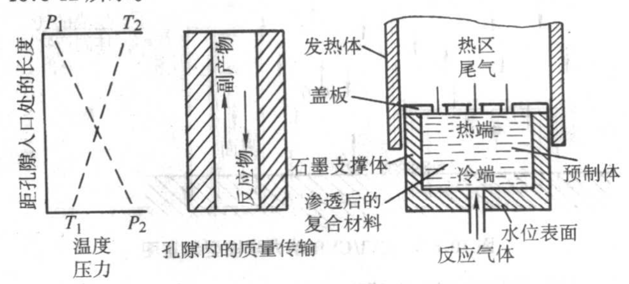
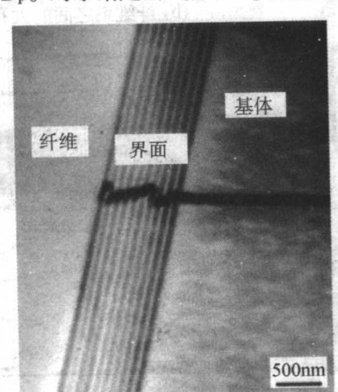


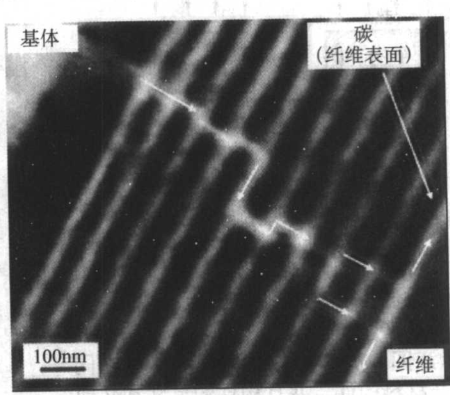
图 10.6-12 FCVI 过程

FCVI 的最大优点是能够实现快速致密化，对于厚度为 10 mm 的板材，只需要 36 h 致密度就能达到 80%。FCVI 的主要不足之处是工装复杂，只适合于单件生产。

压力脉冲 CVI（pressure-pulsed CVI, PCVI）的基本工艺特征是对反应室内交替地通入反应物气体和抽真空，即沉积室内气氛的压力是脉冲性变化，从而有效地避免了 ICVI 过程中沿孔隙长度方向气体浓度梯度的形成，保证沉积产物沉积厚度的均匀性。PCVI 的这种工艺特征非常适合于在极其微小尺度的材料的制备（图 10.6-13）。



(a) 多层界面结构



(b) 裂纹在多层界面层中的偏转

图 10.6-13 PCVI 法制备的多层 PyC/SiC 界面层

值得指出的是，PCVI 过程中气体压力脉冲周期非常短（几秒），目前只适合于实验研究，因为大型工业化设备很难在几秒钟内由实现充气和抽气周期性的工作。

4 先驱体转化法

先驱体转化法（Polymer Impregnation Pyrolysis，PIP 法）是以有机聚合物先驱体（如聚碳硅烷）溶解或熔化后，在真空-气压的作用下浸渍到纤维预制体内部，然后经过干燥或交联固化，再经过高温处理使有机聚合物热解转化制备陶瓷（碳化硅）。

4.1 PIP 法的主要特点

1）先驱有机聚合物具有可设计性 能够对先驱有机聚合物的组成、结构进行设计与优化，从而实现对陶瓷及陶瓷基复合材料的可设计性。

2）可对复合材料的增强体与基体实现理想的复合 在先驱有机聚合物转化成陶瓷的过程中，其结构经历了从有机线型结构到三维有机网络结构，从三维有机网络结构到三维无机网络结构，进而到陶瓷纳米微晶结构的转变，因而通过改变工艺条件对不同的转化阶段实施检测与控制，有可能获得陶瓷基体与增强体间的理想复合。

3）良好的工艺性 先驱有机聚合物具有树脂材料的一般共性，如可溶、可熔、可交联、固化等。利用这些特性，可以在陶瓷及陶瓷基复合材料制备的初始工序中借鉴与引用某些塑料和树脂基复合材料的成形工艺技术，再通过烧结制成陶瓷和陶瓷基复合材料的各种构件。它便于制备增强体单向、二维或三维配置与分布的纤维增强复合材料。浸渍先驱有机聚合物的增强体预制件，在未烧结之前具有可加工性，通过车、削、磨、钻孔等机械加工技术能够方便地修整其形状和尺寸。

4）烧结温度低 先驱有机聚合物转化为陶瓷的烧结温度远远低于相同成分的陶瓷粉末烧结的温度。

5）先驱体转化法也存在一些缺点 先驱体在干燥（或交联固化）和热解过程中，由于溶剂和低分子组分的挥发，导致基体的收缩率很大，微结构不致密，并有伴生裂纹出现；受先驱体转化率的限制，为了获得密度较高的陶瓷基复合材料，必须经过反复浸渍热解，工艺成本较高；很难获得高纯度和化学计量的陶瓷基体。

4.2 对先驱体的基本要求

在数量庞大的有机聚合物中，Seyferth 等提出可用作陶瓷先驱体的有机聚合物和有机金属聚合物必须具备下列条件。

可操作性：在常温下应为液态，或在常温下虽为固态，但可溶、可熔，在将其作为先驱体使用的工艺过程中（如浸渍、纺丝、作陶瓷胶黏剂、作涂层等）具有适当的流动性。

室温下性质稳定：长期放置不发生交联变性，最好能在潮湿和氧化环境下保存。

陶瓷转化率高：陶瓷转化率指的是从参加裂解的有机聚合物中获得陶瓷的比例，以大于 80% 为好，应不低于 50%。

容易获得且价格低廉，聚合物的合成工艺简单，产率高。

裂解产物和副产物均无毒，也不致有其他危险性。

在陶瓷基复合材料中，应用最早和最多的先驱有机聚合物是聚碳硅烷（polycarbosilane，简记为 PCS）和聚硅氮烷（polysilazane，简记为 PSZ），它们通过裂解可以转化为碳化硅和含氮碳化硅。

4.3 聚碳硅烷的热解转化过程

矢岛圣使等人采用 ESCA、XRD、AES、TEM、TGA 及电导测定等方法，观察了聚碳硅烷从室温到 1 600℃所经历和发生的各种变化。结果表明，PCS 转变为无机物主要经历了以下 6 个阶段：

200 ~ 350℃ 低分子质量物质蒸发；

300 ~ 500℃ 发生去氢或去氢缩合反应；

550 ~ 850℃ 侧链基团降解，形成无定形三维网络结构；

850 ~ 1 050℃ 形成无定形网状结构的反应结束；

1 050 ~ 1 300℃ 出现平均晶粒尺寸为 2 nm 的 β-SiC 结晶，同时生成游离碳及 β-SiO_2；

1 300 ~ 1 600℃ α-SiC 晶粒长大，Si-O 键含量下降。

与这些阶段相对应，PCS 裂解变化过程如下。

200 ~ 550℃ 聚合物的结构变化不明显，侧链的有机官能团未显著断裂，但网络程度上升，渐次成为不熔固体。由于低分子质量气体逸出，失重约 13%。

550 ~ 800℃ 主链部分向无机物的转化较显著，大多数 Si-H、C-H 链断裂，Si 的四面体结构及聚合物的 Si-C 骨架依然存在。由侧链基团断裂产生的逸出气体主要为碳氢化合物及甲基硅烷等。

800 ~ 1 000℃ 裂解产物为均一的无定形无机物，含一定量的氢。无定形产物结构主要由三种化学四面体构成：氢化无定形 SiC、氢化无定形 Si-O-C 和无定形 SiO_2。当温度达到 1 000℃时，氢及 Si-X 键含量下降，自由碳含量增加，同时发生以下现象：由 Si-C 链断裂产生的低分子烷烃原位降解但不逸出，其断裂温度为 1 000℃；在显微结构上，产生了一些 SiC 晶须，在此温度范围内，载流子的流动性较低，致使材料呈现电绝缘行为；由于氢化，Si-C 键部分断裂，释放出少量硅烷、CO 等。

1 000 ~ 1 200℃ SiC 晶核数量增多，但晶核尺寸变化不大；氢含量下降，氢化无定形 SiC 消失，残存的无定形相为 SiO_2（Si-O-C）。在晶核从无定形相生长时，自由碳含量缓慢上升。SiC 晶核被自由碳的薄层包围，材料的电学性质从绝缘体变为半导体。

1 200 ~ 1 400℃ 氢全部消失，形成连续的 SiC 结晶相，同时 SiO_2（Si-O-C）含量下降，自由碳含量略上升，电学性质仍属半导体。

1 400 ~ 1 600℃ SiC 微结构出现明显晶粒组化现象，平均晶粒尺寸大于 50 nm，同时无定形 SiO_2（Si-O-C）的含量急剧下降，SiO 和 CO 逸出。

图 10.6-14 为 PCS 在不同温度下的 XRD 谱。当温度高于 1 200℃后，SiC 的结晶与晶粒长大迅速，但从 PCS 裂解产物的电镜照片来看，SiC 晶粒仍然很小（小于 100 nm）。PCS 在 1 800℃温度经 60 min 裂解后产物主要为 SiC（质量分数 81.9%），同时含有 4.87%（质量分数）的 SiO_2 和 13.23%（质量分数）的游离碳。

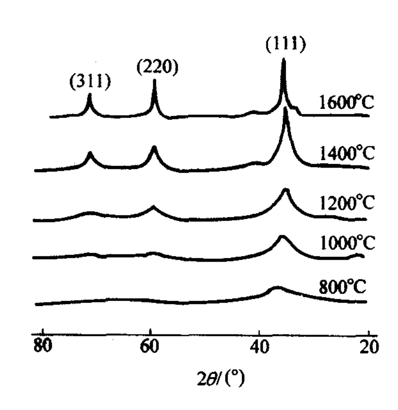


图 10.6-14 PCS 的 XRD 谱与温度的关系

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

5　反应性熔体浸渗法

反应性熔体浸渗法（Reactive Melt Infiltration，RMI）起源于多孔体的封填和金属基复合材料的制备。在采用 RMI 法制备 SiC 陶瓷基复合材料过程中，将金属硅熔化后，在毛细管力的作用下硅熔体渗入到多孔 C/C 材料内部，并同时与基体碳发生化学反应生成 SiC 陶瓷基体。

RMI 法的优点主要体现在：①制备周期很短，是一种典型的低成本制造技术；②能够制备出几乎完全致密的复合材料；③在制备过程中不存在体积变化。

从 RMI 的工艺过程可以看出，金属硅熔体渗入到多孔 C/C 复合材料中在与基体碳反应的过程中，也不可避免地与碳纤维反应，从而造成对纤维的损伤，复合材料的力学性能较低；由于复合材料内部一定量的游离 Si 的存在，会降低材料的高温力学性能。

5.1　浸渗过程中液体的受力情况分析

对浸渗过程的分析一般以 Washburn 模型为基础，将多孔体中的孔隙看成是由一系列相互平行的圆柱状毛细管组成（图 10.6-15a）。由于多孔体中孔隙的直径一般都小于 1 mm，因此可以忽略重力的作用，在没有外力作用的情况下，浸渗过程中液体受到的作用力主要有三种：毛细管力 P_1，液体在流动过程中的阻力 P_2，孔隙中气体受压后产生的阻力 P_3（如图 10.6-15b 所示）。

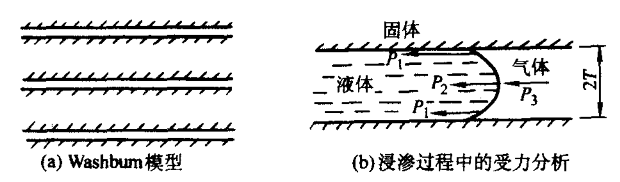


图 10.6-15　浸渗模型及受力分析

（1）毛细管力 P_1

根据 Young-Laplace 方程，毛细管作用力可表示为：

$$P_1 = -\frac{2\sigma_L\cos\theta}{r} \qquad (10.6\text{-}7)$$

式中，σ_L 为液体的表面张力，对于金属硅溶体，$\sigma_L = 1$ N/m；r 为毛细管半径。

当液/固界面润湿角 $\theta < 90°$时，P_1 为负压，即毛细管力指向孔隙内部，而当 $\theta > 90°$时，P_1 为正压，阻碍液体浸渗到孔隙中。在毛细管力的作用下，对于孔隙半径为 r 平行排列的毛细管阵列，液体渗透的深度 h 为：

$$h = \frac{2\sigma_L\cos\theta}{\rho g r} \qquad (10.6\text{-}8)$$

式中，ρ 为液体的密度，金属硅溶体 $\rho = 2.0$ g/cm^3；g 为自由落体加速度（9.8 m/s^2）。当毛细管半径为 1 μm、液固界面润湿角 $\theta = 0°$时，熔融硅的最大渗入深度高达约 100 m。由此可见，毛细管力足以保证渗透驱动力的要求。

（2）黏性流动阻力 P_2

液体在毛细管中的流动状态通常认为是层流，液体的黏性流动阻力为：

$$P_2 = \frac{8ul\eta}{r^2} \qquad (10.6\text{-}9)$$

式中，u 为液体的流速；η 为熔体的黏度（1 450℃时，金属硅溶体的黏度为 0.45 Pa·s）；l 和 r 分别为毛细管的长度和半径。显然，流动阻力随毛细管直径的减少而急剧增加；毛细管长度愈大，则流动阻力亦愈大。

（3）气体的阻力 P_3

当液体进入到孔隙时，孔隙内的气体受到压缩，体积逐渐减小，对液体的阻力不断增大，气体的阻力可由真实气体的状态方程描述：

$$pV = RT\left(1 + \frac{B}{V}\right) \qquad (10.6\text{-}10)$$

式中，p 和 V 分别是气体的压力和体积；R 为气体常数；T 为温度；B 为第二维里数。

从上面分析可以看出，流动阻力是由液体的性质和多孔体中孔隙的性质所决定的，为了减少浸渗过程的阻力，在工艺上采用真空浸渗是一种有效的方法。

5.2　RMI 过程的动力学分析

与一般熔体浸渗过程不同，熔融 Si 在浸渗到纤维预制体内的同时，还伴随着 Si (l) + C (s) →SiC (s) 的化学反应。由于 SiC 的摩尔体积（12.47 cm^3·mol^{-1}）大于 C 的摩尔体积（5.71 cm^3·mol^{-1}），因此为了避免在 RMI 过程中材料的表面孔隙过早封闭，必须保证多孔材料具有足够的孔隙率。随着 RMI 过程的进行，毛细管直径不断减小，渗透率 K（Permeability）也随之下降。这样渗透率 K 不仅是位置的函数，而且也是时间的函数，即 $K = K(l, t)$。在 RMI 过程中，熔融 Si 渗透规律可用 Hagen-Poiseuille 定律描述：

$$l^2 = \frac{2K}{\eta}\Delta pt \qquad (10.6\text{-}11)$$

式中，Δp为作用在熔体前沿液面上的压力差，对毛细管渗浸 $\Delta p = \frac{2G_1\cos\theta}{r}$，对真空渗浸 $\Delta p = \frac{2G_1\cos\theta}{r} + \Delta p'$，$\Delta p'$为真空度。

从式（10.6-11）可以看出，反应性熔体浸渗过程服从抛物线规律。研究结果表明：当渗透时间为 1 h 时，渗入深度为 50 mm；当渗透时间为 36 h 时，渗入深度为 300 mm。

由于 Si-C 反应过程的复杂性，目前对其反应机理没有一个统一的认识，并且也很难对速度常数 k 和 k'进行量化，但是上述分析结果对实际过程仍具有一些指导意义。

1）浸渗深度随压力差Δp的增加呈抛物线规律变化，对于熔融 Si 浸渗 C 多孔体系统，$\sigma_1 = 1$ N·m^{-1}，$\theta = 0°$。当毛细管半径 $r = 1$ μm 时，毛细管力为 2 MPa。当有外力 p'存在时，$\Delta p = 2$ MPa + p'，即外力对提高浸渗深度的影响是有限的。但在实际过程中，为了保护纤维预制体不受氧化，减少孔隙内部的气体因压缩造成的阻力，一般采用真空浸渗的方法。

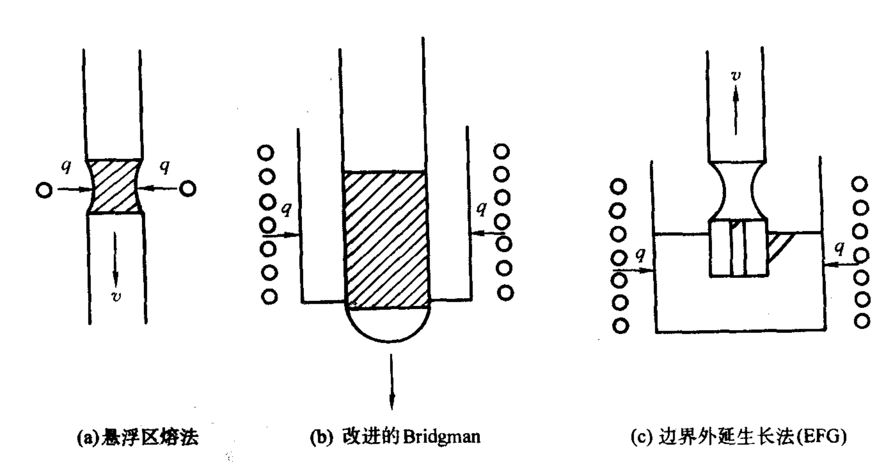
2）浸渗深度随化学反应速度的增加而明显降低，对于给定的反应体系，化学反应常数是温度的函数，服从 Arrhenius 关系，因此提高浸渗温度必然会使得毛细管孔隙过早封闭，降低浸渗深度，造成不完全浸渗。但这种不完全浸渗则可用于碳素材料的防氧化涂层的制备。如利用 Si-Mo 合金熔体在 1 650℃对多孔石墨进行浸渗时，可获得厚度为 150 μm 的 $MoSi_2$-SiC 系防氧化涂层。

3）为了提高浸渗深度，可采取的方法主要有两种：加入添加剂以降低化学反应速度，如在 Si 中加入适量的 Al 后，能显著降低 Si-C 反应速度，防止孔隙的过早封闭；加入添加剂以降低共晶点的温度，如在 Si 中加入 Mo 和 B 后，能将共晶点降低到 1 400℃以下。

6　定向凝固法

定向凝固方法是生产自生复合材料最常用的方法，这种工艺主要是用来生产高温合金的定向单晶或柱晶产品，经过几十年的改进，这种方法已用于制造陶瓷定向复合材料，其工艺也日趋成熟。一般来说，用于生产定向合金的方法，都能用于陶瓷自生复合材料的制备。定向凝固方法通常分为三大类（如图 10.6-16 所示）：悬浮区熔法，改进的 Bridgman 方法和边界外延生长法（Edge-Defined Film-Fed Growth，EFG）。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET



(a)悬浮区熔法　(b) 改进的Bridgman　(c) 边界外延生长法(EFG)

图 10.6-16　定向凝固陶瓷自生复合材料的制备方法
（q 表示能量输入，v 表示运动方向）

6.1　悬浮区熔法

通过高效能的加热方法，在试样中形成局部熔区、熔区长度通常为试样直径的 0.8 ~ 1.2 倍。熔区借助本身的表面张力保持一定的形状、控制熔区沿长度方向与热源的相对运动来获得所需的定向组织。

常用的加热方法有高频感应加热、电子束轰击、红外聚焦加热、激光加热。高频感应加热适用于导电材料的熔化，熔区较宽，熔区可通过磁约束保持一定的形状，电子束轰击熔区较窄，温度梯度较大，能制备管状试样，目前有人用电子束区熔法制备了氧化物，金属间化合物单晶；红外聚焦加热方法可熔化非导电陶瓷，温度梯度可达 500 ~ 800 K/cm，并可直接观察到熔区的形状；激光加热的能量密度大，熔区窄，温度梯度可达 4 200 K/cm，运动平稳，凝固可很快达到稳定状态，可适用多种气氛条件下熔化各种陶瓷材料，美国 NASA Lewis 研究中心已经用该方法来制备陶瓷定向自生复合纤维。

6.2　改进的 Bridgman 法

将盛有陶瓷熔融液的坩埚移出加热炉底部，通过辐射散失热量而使自生复合材料向上生长。选用该方法时必须考虑陶瓷与坩埚间的污染问题，该方法能得到的最大温度梯度为 200 K/cm 左右。

6.3　边界外延生产法（Edge-Defined Film-Fed Growth，EFG）

在该方法中，由难熔金属制成的型模部分浸入盛有共晶熔体的坩埚中，熔体沿模中的细孔上升至与型模的上表面湿润，同时，将与型模上表面相接触的籽晶提拉，即可连续制备陶瓷自生复合材料。目前已用该方法制备了单晶 Al_2O_3 和 Al_2O_3-Y_3Al_5O 自生复合材料。

在这几种方法中，Bridgman 和 EFG 方法都需要模具来支撑熔体，这种高温下的长期热接触会对熔体产生污染，而区熔法由于是靠熔体的表面张力来保持其形状，这就避免了外来物对熔体的污染，这对高温复合材料的性能是极其有利的。因此，目前人们大都用区熔法来制备陶瓷定向自生复合材料。

编写：张立同（西北工业大学）
徐永东（西北工业大学）

第7章　陶瓷（玻璃）基复合材料的结构与性能

陶瓷和玻璃本身虽然具有硬度高、化学稳定性好和抗磨损性高等优点，但由于固有的脆性限制了其用作结构材料。若是与纤维、晶须和颗粒复合在一起，不仅在相当宽的温度范围提高了其强度、抗热震性和抗冲蚀性，而且韧性得到了显著改善。因为纤维、晶须或颗粒增强的陶瓷或玻璃在经受局部损伤和非弹性变形时，不会发生灾难性破坏。外加纤维、晶须和颗粒‘增强’的概念此处主要是改善了陶瓷（或玻璃）的韧性。高温结构材料的工作环境严酷，长时间在高温下承受热机械载荷、冲蚀磨损、腐蚀介质作用，要求材料具有优越的高温强度、疲劳性能、蠕变性能、断裂韧性、抗热震性、磨损性能、化学和腐蚀稳定性以及低密度等特点，陶瓷基复合材料正好具有这样的特性。陶瓷（玻璃）基复合材料的性能与其结构紧密相关，原材料、结构和工艺不同，材料的性能也不同。构成复合材料的组分材料包括纤维、基体和界面，对于陶瓷基复合材料而言，界面的材料和结构是影响复合材料性能的关键。陶瓷基复合材料的性能包括物理化学性能和力学性能，物理化学性能主要有密度、孔隙率、线胀系数、热扩散系数、热导率和比热容等，表征力学性能的主要参量，除了常规的性能如强度、模量、泊松比以及断裂韧性和疲劳性能之外，还有高温蠕变性能、抗热震性、热疲劳性能、腐蚀介质环境性能和耐烧蚀性能等。连续纤维增强陶瓷基复合材料具有优越的综合性能，是最有发展前景的高温结构材料，本节主要介绍这种材料的结构特点和性能特点。

1　陶瓷（玻璃）基复合材料的界面和结构特点

复合材料的界面结构和性能直接影响复合材料的性能，这对于陶瓷基复合材料尤为显著。陶瓷（玻璃）基复合材料的界面结合通常有机械结合和化学结合，机械结合是靠纤维和基体表面粗糙度机械键合或界面互锁实现结合，陶瓷（玻璃）基复合材料的界面机械结合所占比重较大。化学结合是纤维和基体化学反应的结合，化学键的结合能约在 40 ~ 400 kJ/mol 范围。也存在范德瓦尔斯键或氢键，其结合能约在 8 ~ 16 kJ/mol 范围。强界面结合并不能有效地改善陶瓷的脆性，较弱的界面可使基体裂纹沿界面偏转增加韧性。通常的界面由纤维和界面相间界面（F/I）、界面相（I）和基体之间的界面（M/I）构成。

SiC/SiC 复合材料中的 SiC 纤维呈多晶性，晶粒尺寸为 3 ~ 4 nm，缺少择优取向性。SiC 纤维从 1 273 K 开始不够稳定，并在 1 273 ~ 1 673 K 与玻璃陶瓷基体反应。此外在长时间应用中，其平均纳米晶尺寸增加；由于界面反应出现 SiC 晶冕（crown of crystals），导致脆性而影响性能。与 SiC 纤维相比碳纤维高温性能好且稳定得多，只要获得适当的防氧化涂层，C/SiC 材料的应用前景可能会更加广阔。C/SiC、SiC/SiC 复合材料基体为 β-SiC，有两种晶体类型，靠近纤维是 10 ~ 100 nm 的多边形晶粒，离纤维稍远为长约 500 nm 的柱状晶粒，见图 10.7-1。

为了提高陶瓷基复合材料的性能，一般都要在纤维的表面涂敷很薄的界面层材料，纤维界面涂层处理的主要作用是偏转裂纹、界面脱粘和滑移摩擦，改善材料的韧性，此外还可保护纤维不被反应性化学物质侵蚀。例如界面化学气相沉积（CVD）一层厚度约 0.2 ~ 0.5 μm 的碳界面。靠近碳纤维上热解碳（PyC）沿平行于界面方向排列，形成一层厚约 10 nm

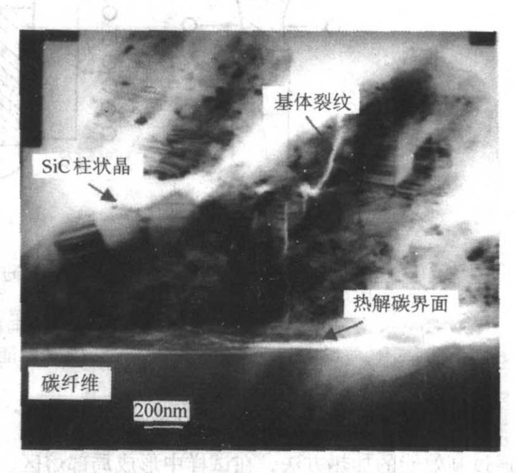


图 10.7-1　C/SiC 复合材料的微观结构

的石墨层，呈现出各向异性。石墨沿 C 轴具有非常低的模量，界面较柔顺，可降低纤维与基体热膨胀差异引起的应力。热解碳（PyC）界面相体内为各向同性结构。这样的界面结构使得 F/I 是界面相内结合最薄弱的区域。当复合材料服役时，易于在此处脱粘，裂纹扩展到此处时也易于使此处开裂和裂纹偏转，消耗一定的能量，表现为韧性增加。也有的界面层为 SiO_2、M_o 或 BN 过渡层，例如用 CVI 法制备 SiC/SiC 时，界面用 CVD 法形成 BN 过渡层。激光拉曼（Raman）分析表明，SiC 基体化学计量比是不定的，即 SiC_i，$i = 1 \sim 4$，界面形成两种不同成分的 SiBxCy，呈非晶态或者取向不良的硼的碳化物。C/SiC 制备过程中，在第一阶段热解沉积时，先驱体内的碳原子重新排列成芳香族环结构、类似于肩并肩连接的六苯并苯（晕苯）。随后这些分子再面对面连接形成基本结构单元 BSUs（basic structural units）。紧接着的热解沉积中，基本结构单元肩并肩融合为具有小角度偏差的局部分子取向区 LMOs（areas of local molecular orientation）。基本结构单元具有等轴结构，直径约 0.8 nm，2 ~ 3 个碳原子层。局部分子取向区平行于纤维排列。碳纤维内有随机分布的针状微孔。

界面结构和界面强度对力学性能起着关键性的影响，例如 CVD C/SiC 的强度及变形能力明显高于 SiC/SiC 的强度及变形能力，其原因是碳纤维细、界面多，界面结合稍弱易产生滑动，基体开裂多。带有纳米 SiC 涂层的 SiC 纤维增韧 SiC 基体复合材料（直径为 100 ~ 110 μm）在 1 500 K、200 h 的持久强度为 300 MPa，而不带涂层的 SiC 纤维同样条件下比它要高 25% ~ 50%，其原因可能是涂层中含有孔隙。这说明致密的纤维界面涂层才能起到良好的效果，通过测试材料的持久力学性能可反映这一点。

界面在工作中会有滑动，滑动过程满足库仑（Coulomb）摩擦定律。分析中应考虑界面接触压力、界面粗糙度的起伏幅度和波长、纤维和基体的失配应变、摩擦系数 μ 以及组分的弹性性能。当采用 C、BN 涂层时，摩擦系数 μ 约为 0.1，界面微小滑动位移的滑动应力 $\tau = 2 \sim 200$ MPa（纤维顶出实验测得的是最大滑动位移的滑动应力 τ）；采用氧化物涂层时，μ 约为 0.5。

2　纤维的强度和就位强度

纤维是连续纤维增强陶瓷基复合材料中的主要承力单

元，它的强度在很大程度上决定了复合材料的强度。纤维的强度与纤维的长度、直径有关，纤维越长、直径越大，含缺陷的概率越大，因此强度越低。纤维的强度符合两参数 Weibull 分布，即

$$f(\sigma)=L\alpha m\sigma^{m-1}\exp(-L\alpha\sigma^{m})\quad \sigma\geqslant 0 \tag{10.7-1}$$

式中，$f(\sigma)$ 为纤维破坏的概率密度函数，即在 σ 和 $\sigma+d\sigma$ 之间破坏的概率；L 为纤维的长度；α 和 m 为 Weibull 分布参数，其中 α 为尺度参数，m 为形状参数，亦称作 Weibull 模数。纤维的平均强度（数学期望）为

$$\bar{\sigma}=(\alpha L)^{-1/\beta}\Gamma\left(1+\frac{1}{m}\right) \tag{10.7-2}$$

已有的实验结果表明，陶瓷基复合材料纤维的强度（也称就位强度或原位强度 in-situ）明显低于原纤维的强度，这是因为纤维在编织过程中和复合材料制备过程中纤维受到损伤以及存在内应力的缘故。三种用 Nicalon 纤维增强的 CMC 中纤维就位强度 Weibull 分布如图 10.7-2 所示。Nicalon 纤维的就位强度在 Nicalon/SiC 复合材料中仅为原丝强度的 30%～50%，其就位强度也服从 Weibull 分布。T300 碳纤维束化学气相沉积 SiC 制成 C/SiC 微型单向纤维束试样，其真空拉伸强度随温度的变化规律如图 10.7-3 所示，纤维束试样 1 100～1 300℃ 的强度最高，其原因与基体和纤维线胀系数不同引起残余应力和基体产生裂纹有关。1 300℃ 强度的 Weibull 模数为 3.65，因基体裂纹导致的应力集中系数约为 3.59。T300 碳纤维的原位强度为 3 500 MPa，但 C/SiC 微型纤维束试样 1 300℃的最高强度仅有 975 MPa，表明碳纤维的就位强度最高只有 975 MPa，这正是因为纤维在制成复合材料时产生了损伤，另外制备中的热应力和基体裂纹的应力集中也使纤维束的强度降低。

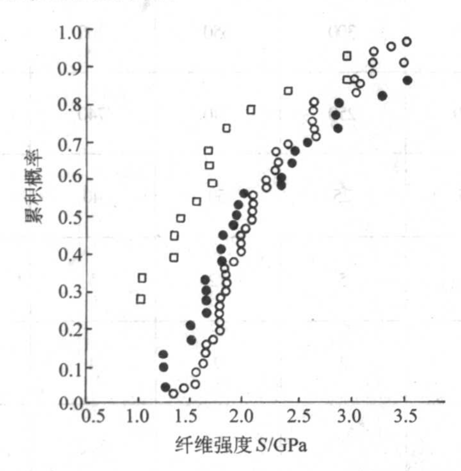


图 10.7-2　在三种 CMC 中 Nicalon 纤维的原位强度分布

● SiC/C；○ SiC/CAS；□ SiC/SiC_{CVI}

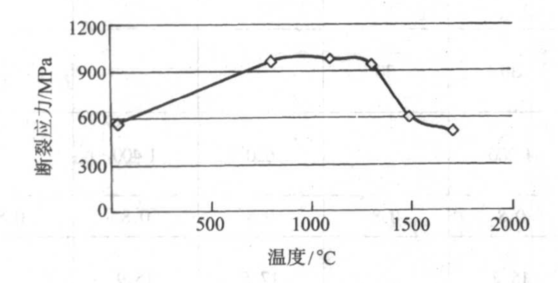


图 10.7-3　T300 纤维束/SiC 断裂应力与温度的关系

纤维的就位强度可用断裂镜面法（fracture mirror）求得。纤维断裂后存在一个平坦的镜面（见图 10.7-4 箭头所示），其半径为 r_m，紧接着为放射线快速扩展区（见图 10.7-4 中箭头 A 所示）。就位强度 σ_{fu} 与断裂镜面半径 r_m 存在确定的数值回归关系，半经验计算纤维原位强度的公式为

$$\sigma_{fu}=3.5\left[E_f\gamma_f/r_m\right]^{1/2} \tag{10.7-3}$$

式中，γ_f 为纤维断裂能。另外，断裂镜半径 r_m 与纤维断裂韧性 K_{ICf} 存在 $K_{ICf}\approx\sigma_{fu}r_m^{1/2}/3.5$ 的关系。由此可计算出多晶 SiC 陶瓷纤维 $K_{ICf}=2.0\ MPa.m^{1/2}$，对其他无定形陶瓷纤维 $K_{ICf}=0.5\sim1.0\ MPa\cdot m^{1/2}$。T300 碳纤维 $K_{ICf}=0.876\sim1.76\ MPa\cdot m^{1/2}$。

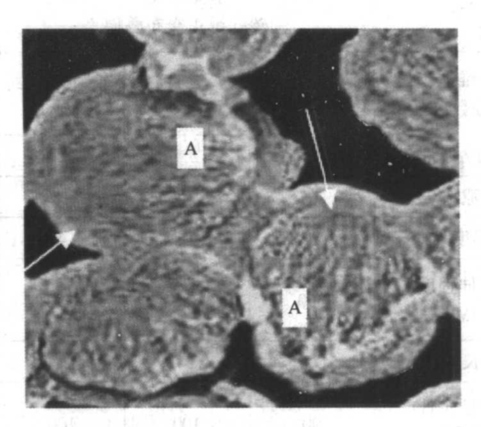


图 10.7-4　碳纤维的断裂镜箭头处为断裂镜，A 处为扩展区

3　连续纤维增强陶瓷（玻璃）基复合材料的常规力学性能

玻璃的弹性模量较低，利用加入高模量纤维可获得显著的增强效果。在制备复合材料中，因为玻璃黏度低、流动性好，因此致密过程迅速，对纤维损伤小，而且玻璃的化学性能、膨胀系数变化范围大，容易选用与之化学性能和线胀系数匹配较好的纤维。但是玻璃的高温性能，特别是抗蠕变性和强度较 SiC 差，因此，先进的陶瓷基复合材料主要是以 SiC 为基体的复合材料。

金属纤维高温抗蠕变能力较差，高温下重结晶，稳定性差，易于和基体反应形成不良化合物，因此先进的陶瓷（玻璃）基复合材料不再采用，而采用陶瓷纤维和一些无机纤维，如 SiC、C、Al_2O_3 等纤维作为增强体。常用的两种增强体纤维和基体 SiC 以及界面材料的性能如表 10.7-1 所示。

表 10.7-1　典型增强体纤维、基体和界面层的性能

参数 \ 材料	T300 碳纤维	Nicalon SiC 纤维	SiC 基体	低模量界面层	高模量界面层
横向弹性模量 E_T/GPa	22	200	350	12	310
轴向弹性模量 E_L/GPa	220	200	350	30	310
泊松比 ν_{12}	0.12	0.12	0.2	0.12	0.25
泊松比 ν_{13}	0.42	0.12	0.2	0.4	0.25
剪切模量 G/GPa	4.8	80	146	2	126
轴向线胀系数 $\alpha_L/10^{-6}\ K^{-1}$	1	3	4.6	2	8.4
横向线胀系数 $\alpha_T/10^{-6}\ K^{-1}$	27	3	4.6	28	8.4

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

由于原材料（纤维种类、编织结构、基体）、制备工艺的不同，陶瓷（玻璃）基复合材料的性能在很大范围内变化，表 10.7-2 给出了美国杜邦公司和欧洲动力公司公布的几种 CVI 工艺制备的 SiC 基复合材料性能。由表可知，CVI 工艺的碳纤维增强 SiC 基复合材料在 1 000℃的高温下强度和刚度均保持不变，有些强度如面内压缩强度还略有升高，显示了优越的高温性能。Nicalon-SiC/SiC 在高于 1 000℃时性能降低，这是由于 Nicalon 纤维中含有 SiO_2 和游离碳，高温下纤维产生性能退化的缘故。表 10.7-3 是 CVI 工艺制备的二维和三维编织 C/SiC 复合材料的力学性能，可以看出三维 C/SiC 复合材料在真空 900 ~ 1 500℃的高温下，拉伸强度不低于常温，模量也没有明显下降。

表 10.7-2　CVI 法制备的几种纤维增强陶瓷基复合材料的性能

参数 ＼ 材料	T-300/SiC 碳纤维正交布叠层			Nicalon-SiC/SiC 正交布叠层			Q3D Novoltex/ SiC 三维针刺		
纤维体积分数/%	45	45	45	40	40	40	24	24	24
密度/g·cm^{-3}	2.1	2.1	2.1	2.5	2.5	2.5	2.3	2.3	2.3
孔隙率/%	10	10	10	10	10	10	12	12	12
温度/℃	23	1 000	1 400	23	1 000	1 400	23	1 000	1 400
拉伸强度/MPa	350	350	330	200	200	150	80	100	140
伸长率/%	0.9			0.3	0.4	0.5	0.5	0.6	0.8
初始拉伸弹性模量/GPa	90	100	100	230	200	170	75	85	70
泊松比 ν_{12}	0			0.05			0.2		
泊松比 ν_{13}	0			0.18			0.1		
弯曲强度/MPa	500	700	700	300	400	280	300		
面内压缩强度/MPa	580	600	700	580	480	300	650	700	800
层间压缩强度/MPa	420	450	500	420	380	250	740	740	770
层间剪切强度/MPa	35	35	35	40	35	25	50	40	40
面内热扩散系数/10^{-6} m^2·s^{-1}	11	7	8	12	5	5	12	5	5
层间热扩散系数/10^{-6} m^2·s^{-1}	5	2	2	6	2	2	9	4	4
面内线胀系数/10^{-6} K^{-1}	3	3		3	3		1.7	3.2	4
层间线胀系数/10^{-6} K^{-1}	5	5		1.7	3.4		2.3	4.2	5.3
断裂韧度/MPa·m$^{1/2}$	35	35	35	30	30	30			
比热容/J·kg^{-1}·K^{-1}	620	1 400		620	1 200		620	1 400	
总热辐射率	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
面内热导率/W·m^{-1}·K^{-1}	19	15.2		19	15.2		17.5	15.9	
层间热导率/W·m^{-1}·K^{-1}				9.5	5.7		13	12.6	

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

表 10.7-3 CVI 2D-C/SiC 和 3D-C/SiC 复合材料的常规力学性能

参数 \ 材料	2D-C/SiC	3D-C/SiC				
	室温	室温	900℃ 真空	1 100℃ 真空	1 300℃ 真空	1 500℃ 真空
拉伸弹性模量/GPa	130.1	140.4	129.1	141.8	116.0	123.9
拉伸强度/MPa	274.2	270.0	287.8	282.5	286.5	278.0
泊松比		0.42				
断裂应变/%	0.642	0.548	0.457	0.395	0.404	0.499
压缩弹性模量/GPa		168.8				
压缩强度/MPa	366.5	267.5				
泊松比		0.554				
面内剪切模量/GPa	24.9	24.77				
面内剪切强度/MPa	164.0	118.6				
层间剪切强度/MPa	32.24					

注：制造方法为化学气相渗透法（CVI）。

另外该 3D-C/SiC 从室温到真空 1 500℃的拉伸试验结果表明，随变形速率提高，强度和模量增加，但断裂应变有所降低，脆性增加，变形速率降低则相反，见图 10.7-5 和图 10.7-6。这说明该材料与一般材料一样，其强度、模量和断裂应变具有应变速率相关性。3D-C/SiC 在真空中随试验温度升高，弯曲强度在 900℃和 1 700℃出现了两个峰值，见图 10.7-7；弯曲模量在 1 100℃出现了最大值；而弯曲应变在低于 1 500℃基本保持不变，高于 1 500℃不断升高，出现了明显的不可逆变形，见图 10.7-8。试样 1 800℃真空保温 1 h 后处理，弯曲模量明显降低和强度降低，而变形能力明显升高。2 050℃仍保持大于 466 MPa 的弯曲强度，几乎接近于室温强度，说明该材料真空条件下工作温度可进一步向更高温延伸。

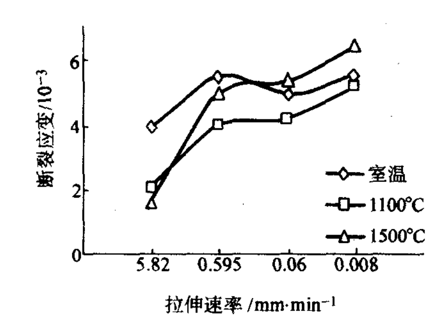


图 10.7-5 3D-C/SiC 真空拉伸速率与断裂应变的关系

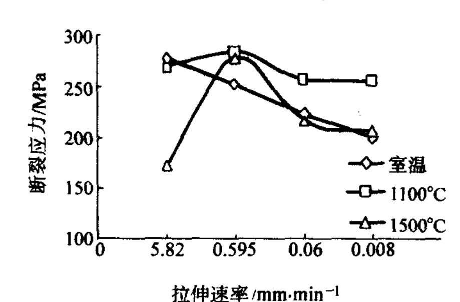


图 10.7-6 3D-C/SiC 真空拉伸速率与断裂应力关系

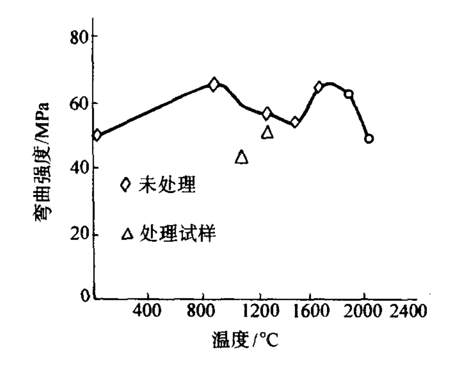


图 10.7-7 3D-C/SiC 真空弯曲强度和温度的关系

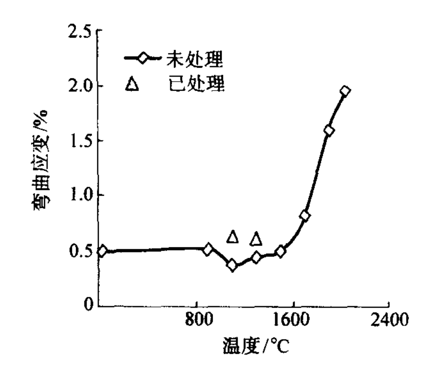


图 10.7-8 3D-C/SiC 真空弯曲应变和温度的关系

4 连续纤维增强陶瓷（玻璃）基复合材料的拉伸性能

高温和室温下陶瓷基复合材料的拉伸断裂应变很小，一般低于 1%，呈现出典型的脆性材料特征，但是由于有纤维和界面的存在，构成了复合材料的多种能量吸收机制，其韧性比单一陶瓷高得多。陶瓷基复合材料典型的拉伸应力-应变曲线（图 10.7-9）可大致分为三个阶段：即起始的线性阶段，它对应着材料的弹性行为。这一阶段一直持续到基体产生新裂纹或微裂纹刚要开裂的应力 σ_{mc} 为止，σ_{mc} 也可粗略地称之为比例极限；第二阶段对应着基体产生新裂纹，随着应力增加，基体裂纹不断增加，宏观上也表现为近似的线性行为，由于基体生成裂纹的过程不可逆，卸去载荷后试样中存在残余变形。当基体裂纹饱和后达到了应力 σ_{sa}，便进入第三阶段，该阶段是准线性的陡峭的曲线，对应着界面脱粘的产生。此时纤维承担着主要载荷，因此纤维不断地发生断裂，直至试样断裂应力 σ_f。三条折线的斜率对应着三个阶段的模量 E_1、E_2 和 E_3。三个阶段随材料和试验条件的变化而改变，并非所有陶瓷基复合材料的拉伸应力-应变曲线都表现为三个阶段，有的仅存在第一个阶段，或一、二两个阶段，图 10.7-10 所示的几种二维 CMC 拉伸应力-应变曲线的不同说明了这一点。表 10.7-4 所示的 Hi-Nicalon/BSAS（Hi-NicalonSiC 纤维先涂覆 0.4 μm 的 BN，然后再涂覆 0.3 μm 的 SiC，基体 BSAS 为 $0.75BaO-0.25SrO-Al_2O_3-2SiO_2$）复合材料的拉伸性能，随温度升高其弹性模量持续降低，强度在 1 000℃ 略有回升，但是仍然低于室温强度。可见因基体材料和增强纤维的不同，拉伸性能的规律有所不同。

3D-C/SiC 断裂应力 σ_f 随温度升高而增加，达到最大值后随温度增加而下降，这与传统材料随温度升高强度降低的

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

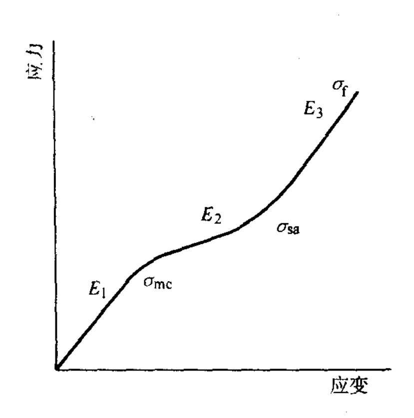


图 10.7-9 CMC 拉伸应力-应变关系示意图

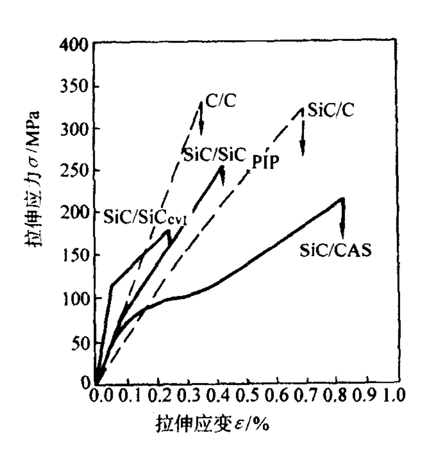


图 10.7-10 几种二维 CMC 的拉伸应力-应变曲线

表 10.7-4 Hi-Nicalon/BSAS 的拉伸性能

T/℃	E/GPa	σ_{mc}/MPa	ε_{mc}	断裂应力 σ_f/MPa	断裂应变 ε_f
22	156	81	0.052	574	0.456
	153	112	0.073	603	0.441
800	129	74	0.057	444	0.446
	135	62	0.046	452	0.383
1 000	102	77	0.076	505	0.397
	109	62	0.053	456	
1 100	94	98	0.105	399	0.433
	89	86	0.096	402	0.523
1 200	78	59	0.074	382	0.806
	68	137	0.204	357	

规律有很大区别，其原因与残余应力、孔隙的应力集中和组织变化有关。3D-C/SiC 应力-应变曲线三个阶段的相应弹性模量和断裂应力随温度变化曲线如图 10.7-11 和图 10.7-12 所示。可以看到，3D-C/SiC 复合材料的断裂应力在 1 100～1 300℃ 范围内出现最大值，这与 C/C 复合材料在 2 000～2 300℃ 范围内出现最大值相似，有些多孔陶瓷也有类似的现象。

从拉伸曲线可知，陶瓷基复合材料具有类似于金属塑性的“伪塑性”，但这并不是由位错机制产生的，其能量耗散机制主要是基体裂纹增加、基体裂纹引起的应力再分布、界面脱粘及裂纹偏转、纤维断裂和纤维从基体拔出、纤维-基体界面的摩擦以及纤维与基体裂纹的桥联等。

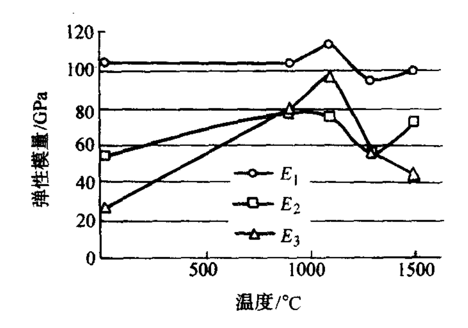


图 10.7-11 3D-C/SiC 三个阶段模量与温度的关系

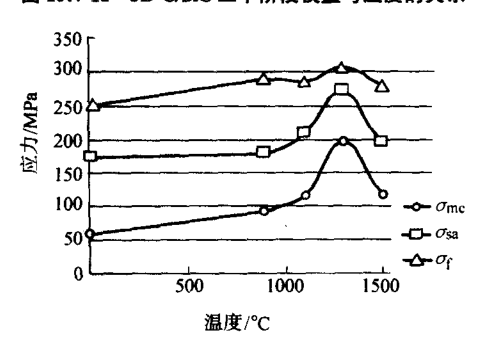


图 10.7-12 3D-C/SiC 不同拉伸阶段应力与温度的关系

对于单向连续纤维复合材料，Aveston 等人提出了一个基体生成新裂纹的应力 σ_{mc} 公式，即 ACK（Aveston，Cooper，Kelly）理论

$$\sigma_{mc}=\left(\frac{12\,\tau\gamma_m E_C^2 E_f V_f^2}{E_m^2 V_m R}\right)^{1/3} \quad (10.7\text{-}4)$$

式中，τ 为界面剪切强度；γ_m 为基体断裂能；E_C 为按混合定则算出的复合材料纵向模量；E_f 为纤维模量；E_m 为基体模量；V_f 为纤维体积分数；V_m 为基体体积分数；R 为纤维半径。

Marshell 和 Cox 用裂纹闭合压力得到基体生成新裂纹应力为 σ_{mc}，与式（10.7-4）不同的是式中括号中的系数由 12 改作 6，该式的计算结果更接近实测值。

复合材料从制造温度冷却到室温，由于纤维和基体的线胀系数不同会产生残余应力。复合材料基体轴向的残余应力 σ_{ma} 可按下式计算，即

$$\sigma_{ma}=\left(E_m\frac{\phi_2}{\phi_1}\right)\frac{E_f}{E_c}\left(\frac{V_f}{1-\nu_m}\right)\varepsilon_T \quad (10.7\text{-}5)$$

式中，E_m 为基体模量；ν_m 为基体的泊松比；E_C、ν 为复合材料的弹性模量和泊松比。

$$\phi_1=1-0.5\left(\frac{1-2\nu}{1-\nu}\right)\left(1-\frac{E_c}{E_f}\right)$$

$$\phi_2=0.5\left(1+\frac{E_c}{E_f}\right) \quad (10.7\text{-}6)$$

$$\varepsilon_T=(\alpha_f-\alpha_m)\,\Delta T$$

假定 ϕ_1 中的泊松比 ν 纤维与基体相同，α_f、α_m 分别为纤维与基体线胀系数，ΔT 为材料制备温度冷却到室温的温度差。考虑到热残余应力 σ_{ma} 的存在，基体实际生成新裂纹的应力 σ 可按下式计算

$$\sigma=\sigma_{mc}-\sigma_{ma}\frac{E_C}{E_m} \quad (10.7\text{-}7)$$

假设拉伸应力－应变曲线从 σ_{mc} 到 σ_s 近似为直线，因此基体裂纹密度 $\bar{d}$ 存在下述关系，即

$$\bar{d}\approx\bar{d}_s\left(\frac{\sigma_s/\sigma_{mc}-1}{\sigma/\sigma_{mc}-1}\right) \quad (10.7\text{-}8)$$

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

式中，σ_s 为基体饱和裂纹应力；σ_{mc} 为基体生成新裂纹应力；$\bar{d}_s$ 为基体饱和裂纹密度。纤维半径 R 与基体裂纹密度 $\bar{d}$ 之比（$R/\bar{d}$）随应力的变化关系见图 10.7-13。

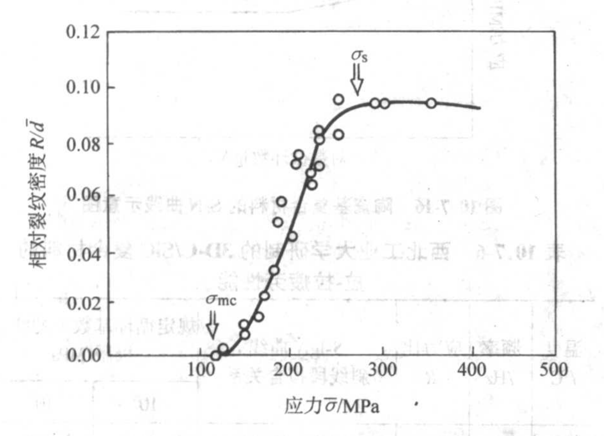


图 10.7-13　单向 SiC/CAS 基体相对裂纹密度随应力的变化关系

理想情况下的单向复合材料中的纤维直径相等、分布均匀因而受力均匀，但实际复合材料中的纤维直径不等，分布和受力也是不均匀的，纤维束中的纤维从弱者开始，顺序破坏，直至复合材料不能承受载荷为止。另外，纤维较脆，单根纤维的断裂具有随机性，其断裂强度符合两参数 Weibull 分布。所以复合材料强度 σ_{cu} 可以按下计算

$$\sigma_{cu} = V_f\left(\frac{2}{m+2}\right)^{\frac{1}{m+1}}\left(\frac{m+1}{m+2}\right)\left[\frac{\sigma_{fu}^m \tau L_f}{R 1n\ (2)}\right] \quad (10.7\text{-}9)$$

或

$$\sigma_{cu} = V_f \sigma_{fu}\left(\frac{L_f}{L_c}\right)^{\frac{1}{m}} e^{-\frac{1}{m}} \quad (10.7\text{-}10)$$

式中，m 为纤维强度分布的 Weibull 模数；L_f 为纤维长度；L_c 为纤维的临界长度；σ_{fu} 为纤维的断裂强度；τ 为界面摩擦应力。

脆性基体存在裂纹时，其裂纹间临界应力强度因子可用下式表达

$$K_{tip} = \left[E_m \gamma_m V_m\right]^{1/2} \quad (10.7\text{-}11)$$

典型的 C/SiC 材料中，热解 SiC 的 $\gamma_m \approx 10\ \mathrm{J/m^2}$，$E_m$ = 430 GPa，$V_m = 0.6$，因此 $K_{tip} = 3.33\ \mathrm{MPa \cdot m^{1/2}}$。

界面脱粘能一般不会大于纤维断裂能，两者之间大致存在如下关系，即 $4\Gamma_i \leqslant \Gamma_f$。$\Gamma_i$ 为界面脱粘能，Γ_f 为纤维断裂能。对于大多数陶瓷纤维的断裂能 Γ_f 约为 20 J/m²，于是界面脱粘能的上限为 5 J/m²。当纤维和基体弹性模量相同时，$4\Gamma_i \leqslant \Gamma_f$ 是较好的能量搭配。

5　连续纤维增强陶瓷（玻璃）基复合材料的断裂韧性

陶瓷材料是脆性材料，抵抗裂纹扩展的能力非常低，虽然具有相当于中低强钢的强度，但断裂韧性却远低于金属材料，一般要比高强钢低一个数量级，比中低强钢低两个数量级。连续纤维增强陶瓷基复合材料中由于有纤维，对基体裂纹的扩展起到了抑制作用，另外，复合材料中存在界面，界面裂纹扩展也要吸收能量，所以断裂韧性有大幅度的提高。表 10.7-5 给出了部分陶瓷和陶瓷基复合材料常温下的断裂韧性 K_{IC} 试验值，可以看到美国杜邦公司提供的 CVI 工艺制备的二维 C/SiC 和 SiC/SiC 复合材料的断裂韧性 K_{IC} 分别为 35 MPa·m^{1/2} 和 30 MPa·m^{1/2}，西北工业大学提供的 CVI 工艺制备的三维 C/SiC 复合材料的断裂韧性 K_{IC} 达到 20.3 MPa·m^{1/2}，三维 SiC/SiC 复合材料的断裂韧性 K_{IC} 达到 30.2 MPa·m^{1/2}，而碳化硅基体的断裂韧性 K_{IC} 只有 4～6 MPa·m^{1/2}，几种晶须增强的陶瓷基复合材料的断裂韧性均远低于连续纤维增强复合材料。

表 10.7-5　部分陶瓷和陶瓷基复合材料常温下的断裂韧性（K_{IC}）

材料	SiC	Si_3N_4	Al_2O_3	SiCw/Si_3N_4	SiCw/ZrO_2	二维 C/SiC	二维 SiC/SiC	三维 C/SiC	三维 SiC/SiC
断裂韧性 K_{IC} /MPa·m^{1/2}	4～6	5～6	3.5～5	8.79	12.02	35	30	20.3	30.2

陶瓷是均匀的各向同性材料，其断裂韧性可以用和金属材料相同的参量——裂尖应力强度因子 K 来表征。但是连续纤维增强的陶瓷基复合材料是各向异性的非均匀材料，其裂纹扩展一般不具备自相似扩展特征，尤其是三维编织体增强陶瓷，裂纹沿纤维束编织角方向的界面出现，以非自相似的模式扩展，如图 10.7-14 所示。由于裂纹沿着 CMC 复合材料界面扩展时，存在裂纹尖端应力振荡和位移相互贯穿的病态特征，界面断裂不会有纯Ⅰ型或纯Ⅱ型，因此用应力强度因子 K_{IC} 来表征这种断裂行为不够准确，此时的 K_{IC} 只能看作是用于材料性能对比的表观断裂韧性，而用能量释放率 G 描述三维编织体增强陶瓷的断裂韧性是比较合适的。

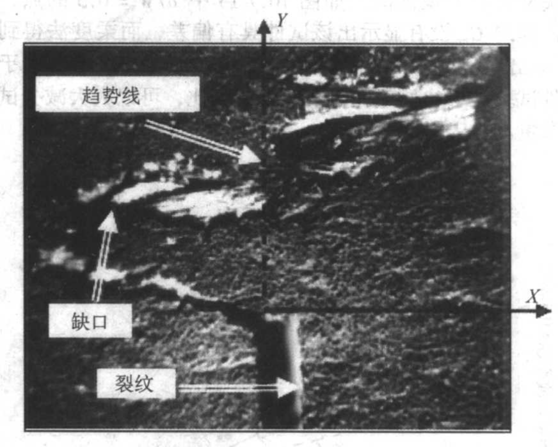


图 10.7-14　断裂试件的切口与裂纹

应用双材料界面断裂理论，可以得到三维编织陶瓷基复合材料三点弯曲裂纹试件的裂尖能量释放率 G 的表达式

$$G = \frac{2\pi |A|^2}{b\cosh^2(\pi\varepsilon)}\left[\frac{n}{E_{fm}^*}\int_0^{\frac{b-nd}{n}} F(\lambda,\gamma)\,\mathrm{d}z + \frac{nd}{E_{ft}^*}(\lambda,\gamma_0)\right] \quad (10.7\text{-}12)$$

式中，E^* 为双材料的等效模量；E_{fm} 和 E_{ft} 的角标分别代表纤维束与基体和纤维与界面相；d 为纤维束直径；n 为厚度方向上的纤维束个数；侵入角 γ 为关于试件厚度 z 的函数；γ_0 为固定侵入角

$$F(\lambda,\gamma) = [f_1(\lambda,\gamma) + if_2(\lambda,\gamma)] \times \overline{[f_1(\lambda,\gamma) + if_2(\lambda,\gamma)]} \quad (10.7\text{-}13)$$

$$f_1(\lambda,\gamma) = -(1-\lambda)\{(1+\beta)(2-\lambda)\sin[2\gamma + \lambda(\pi-\gamma)] + [2\beta - (1+\beta)(2-\lambda)]\sin\lambda(\pi-\gamma)\}$$

$$f_2(\lambda,\gamma) = (1-\lambda)\{(1+\beta)(2-\lambda)\cos[2\gamma + \lambda(\pi-\gamma)] + [2-(1+\beta)(2-\lambda)]\cos\lambda(\pi-\gamma)\} \quad (10.7\text{-}14)$$

式中，λ 为裂纹尖端的界面奇异性指数；ε 为界面的应力振荡指数

$$\varepsilon = \frac{1}{2\pi}\ln\frac{1-\beta}{1+\beta} \quad (10.7\text{-}15)$$

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

β 为 Dundurs 参数

$$\beta=\frac{\mu_2(k_1-1)-\mu_1(k_2-1)}{\mu_2(k_1+1)+\mu_1(k_2+1)} \tag{10.7-16}$$

自由常数 A 与侵入角无关，只与结构、约束以及加载方式有关。确定结构常数 A 的方法一般有两种：数值模拟方法和解析方法。用解析方法推导结构常数 A 的解析表达式可以表示成

$$A=\frac{3\sqrt{2}P}{2W}\times\frac{a^{(1/2-i\varepsilon)}(1+2i\varepsilon)}{f_1(\lambda,-\pi)+if_2(\lambda,-\pi)}\times g(a/W)P(t) \tag{10.7-17}$$

式中，$g(a/W)$ 为常数 A 关于切口深度的修正函数；$P(t)$ 为常数 A 关于陶瓷基体厚度 t 的修正函数。

除了用单试样和式（10.7-12）理论计算外，三维编织陶瓷基复合材料三点弯曲裂纹试件的能量释放率还可以采用柔度法来测得。图 10.7-15 是用柔度法和理论计算法对实验数据处理的结果，从图中可以看出，两种计算方法处理得到的能量释放率 G 非常接近。当切口较浅，即切口深度与高度的比值 a/W 小于 0.40 时，两种试验数据处理的结果都体现出边界效应对断裂韧性的影响，即裂纹较短时测得的能量释放率偏高；当 a/W 大于 0.4 而小于 0.5 时，两种试验数据处理的结果趋于稳定，因此，测量断裂韧性的三点弯曲试件的切口深度不宜过浅，建议取 a/W 的值 0.45 ~ 0.50 之间。当实验数据较为分散时，柔度法得到的能量释放率就不能准确反映材料的宏观性能，如图 10.7-15 中 $a/W=0.5$ 的点，理论计算的 G_{int} 没有显示出该试件具有偏差，而柔度法得到的 G_c 却出现较大幅度的下降。由于式（10.7-12）可以用于单试件试验结果的处理，与柔度方法相比，可以大大减少试件的数量。

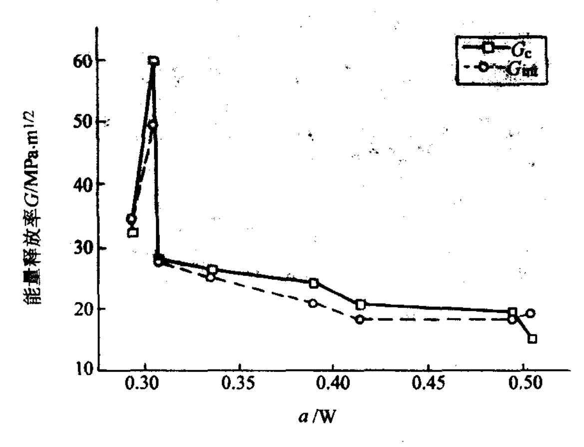


图 10.7-15　两种方法计算的能量释放率对比图

6　连续纤维增强陶瓷（玻璃）基复合材料的疲劳性能

无论室温和高温连续纤维增强陶瓷基复合材料的疲劳 S-N 曲线均可简化为图 10.7-16 所示的双线性曲线。水平部分直线对应的应力即为疲劳极限，高于疲劳极限时的斜直线较平坦。疲劳曲线应力范围很窄，大约只有几十兆帕，疲劳极限与材料的拉伸强度差值很小，疲劳极限与材料断裂强度的比值约在 0.65 ~ 0.9 范围内，这与金属材料是有明显区别的。由于 Nicalon 纤维开始蠕变的温度为 900℃，因此 SiC/SiC 复合材料 1 000℃的疲劳极限为 75 MPa，仅为室温疲劳极限的 40%。3D-C/SiC 的典型疲劳性能如表 10.7-6 所示，可以看到，这种材料有优越的疲劳性能，即使在 1 500℃下其拉-拉疲劳极限仍在 200 MPa 以上。

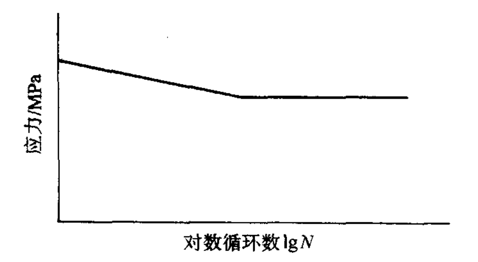


图 10.7-16　陶瓷基复合材料的 S-N 曲线示意图

表 10.7-6　西北工业大学研制的 3D-C/SiC 复合材料的拉-拉疲劳性能

温度 /℃	频率 /Hz	应力比 R	S-lg$N$ 曲线斜线段拟合关系	规定循环基数下的疲劳极限/MPa	
				10^6	10^7
RT	20	0.1	$\sigma=264.8-4.52\lg N$	238	233
RT	60	0.1	$\sigma=258.9-3.98\lg N$	235	231
1 100	60	0.1	$\sigma=354.0-7.64\lg N$	308	300
1 300	60	0.1	$\sigma=302.0-2.82\lg N$	285	282
1 300	60	0.5	$\sigma=310.6-6.08\lg N$	274	268
1 500	60	0.1	$\sigma=275.4-4.61\lg N$	248	243
1 500	20	0.1	$\sigma=279.8-7.70\lg N$	234	226
1 500	60	0.5	$\sigma=264.6-5.40\lg N$	232	227

二维 SiC/SiC 复合材料疲劳滞后回线见图 10.7-17 和图 10.7-18，图中 E_{Sl}、E_{Fl}、E_{Su}、E_{Fu} 分别表示初始加载模量、满载加载模量、初始卸载模量和完全卸载模量。疲劳中第一个循环的加载相当于单调拉伸，由于存在基体开裂、界面脱粘等不可逆过程，卸载时的变形不能恢复到原状。随后的循环中出现滞后回线，随着循环周次的增加，滞后回线的面积增大，回线的斜率降低。这些现象反映了纤维与基体间滑动阻力的变化，亦即损伤的变化。可以看出，满载加载模量除了在初始的几十个循环有增加之外，一般都是随循环周次增加而下降。疲劳中因纤维或纤维束与基体在交变应力下的反复摩擦，会有一些碎屑进入摩擦面，使得摩擦系数增大，反映在以上几个模量略有增加，但总的趋势还是下降的。疲劳裂纹一般在原始缺陷和应力集中处形成，由于纤维束的存在，又难以连通在一起成为一个主裂纹，这是与金属材料不同的。

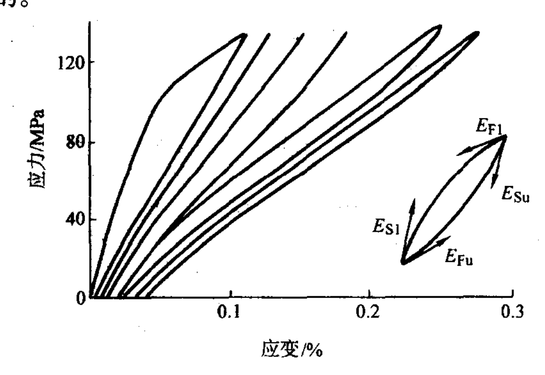


图 10.7-17　二维 SiC/SiC 复合材料疲劳变形时的应力应变 σ-ε 滞后回线

当疲劳应力 $\bar{\sigma}<\sigma_{mc}$ 时，疲劳对材料不造成损伤，因此刚度比 $\overline{E}/\overline{E}_0$ 始终为 1（$\overline{E}$ 为某一循环周次的弹性模量，$\overline{E}_0$

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

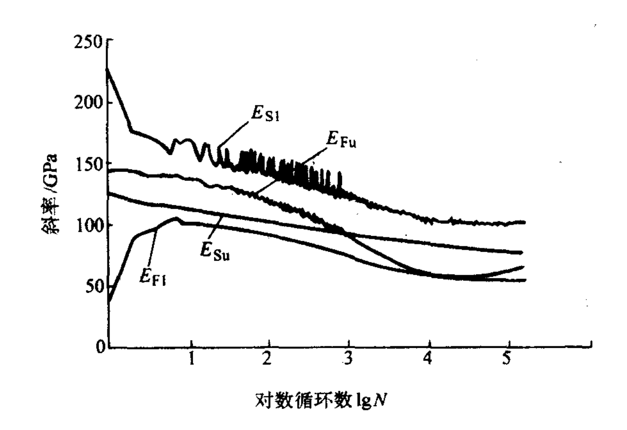


图 10.7-18 二维 SiC/SiC 复合材料疲劳回线斜率与疲劳循环数的关系

为初始的弹性模量)。$\overline{Q} > \sigma_{mc}$ 条件下循环时，刚度比 $\overline{E}/\overline{E}_0$ 随循环周次连续下降；循环周次增加，下降趋势增大并最终导致材料断裂，这一规律示意于图 10.7-19。从失效的角度考虑，$\overline{E}/\overline{E}_0$ 低于某值时材料便不能继续正常工作，例如 3D-C/SiC 在 $\overline{E}/\overline{E}_0 = 0.72$ 便认为失效，因此可以将 $\overline{E}/\overline{E}_0$ 的比值作为材料的损伤参量来判别材料的失效。

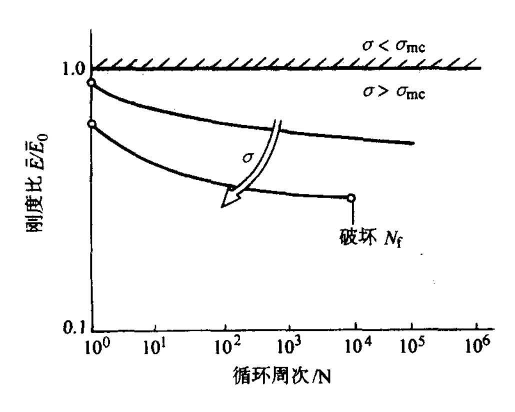


图 10.7-19 CMC 在不同应力下疲劳中模量随循环周次的变化示意图

陶瓷基复合材料的疲劳失效还可以定义为在等幅循环下，由于损伤的不断发展，复合材料的拉伸强度降低到最大循环应力 σ_{max}时，材料发生失效。纤维或纤维束与基体在交变应力下的界面摩擦应力随循环周次增加和界面腐蚀而减小，循环 n 次减低系数 X（n）可用下式描述，即

$$X(n) = \tau_i(n)/\tau_{i0} \qquad (10.7\text{-}18)$$

式中，n 为疲劳循环数；τ_{i0} 为疲劳第一个循环的摩擦切应力；τ_i（n）为疲劳循环数为 n 的摩擦切应力。疲劳失效寿命 N_f 可按下式计算，即

$$N_f = (\sigma_{max}/S_g)X^{-1} \qquad (10.7\text{-}19)$$

式中 S_g 为纤维拉伸强度。当在某一循环数 n 时，τ_i 在循环中保持恒定，此时的 τ_i 计作 τ_s，则疲劳极限（或阈值）σ_{th} 可用按下式估算，即

$$\sigma_{th} = S_g(\tau_i/\tau_0)^{1/(m+1)} \qquad (10.7\text{-}20)$$

式中，m 为纤维强度分布的 Weibull 模数。

疲劳下材料的损伤还可以用疲劳滞后回线的割线模量 E_S 来描述，图 10.7-17 中滞后回线的两个端点的连线称作割线模量 E_S，割线模量 E_S 在循环中的变化可用下式表示

$$1/E_S = 1/E_{fu} + \varepsilon_0/\sigma \qquad (10.7\text{-}21)$$

式中，ε_0 为疲劳中的永久变形；σ 为循环最大应力；E_{fu} 为完全卸载模量。

由于疲劳中界面因磨损结合强度减弱，纤维在断裂前界面脱粘区域比静拉伸要长，因此疲劳断口处纤维拔出长度较拉伸断裂纤维拔出长度长。在低于一定应力水平下疲劳后，陶瓷基复合材料的拉伸强度和断裂应变比未疲劳的试件有所上升，这是因疲劳过程中基体裂纹增加和界面脱粘松弛了应力集中造成的。

7 连续纤维增强陶瓷（玻璃）基复合材料的蠕变性能

陶瓷基复合材料常温下不存在蠕变问题，高温下具有比金属更高的蠕变抗力，而且其蠕变机理也与金属不同。基体和纤维微观组织演化、损伤演化以及界面剪切摩擦是陶瓷基复合材料蠕变的主要机理。通常用蠕变不匹配比（CMR）来表征蠕变中的损伤性质，它定义为纤维的稳态蠕变速率和基体的稳态蠕变速率之比，即 CMR = $\dot{\epsilon}_f/\dot{\epsilon}_m$。蠕变不匹配比仅考虑各组元在无约束情况下的单向拉伸蠕变行为，复合材料中由于局部的应力集中以及多轴应力条件，各组元的蠕变行为和无约束的单向拉伸蠕变行为有很大的不同。尽管如此，用它可大致判断蠕变中的损伤。当 CMR < 1 时，基体具有较低的蠕变抗力。若界面为强结合，施加一定的应力后，基体和纤维都发生弹性变形，随着时间的推移应力重新分布，应力将从低蠕变抗力的组元向高蠕变抗力的组元转移，亦即高蠕变速率的组元内发生了应力松弛。当然基体和纤维之间弹性模量的差别也会影响应力的重新分布。纤维上不断增加的应力将导致纤维周期性的断裂，复合材料的蠕变行为受纤维的蠕变控制。这种损伤模式出现在 SCS-6 SiC_f/HPSN 和 Nicalon™/SiC 中。有些陶瓷基复合材 $\dot{\epsilon}_f/\dot{\epsilon}_m \geq 1$，即 CMR≥1，C/SiC 便归入这一类。这类材料发生蠕变时，从纤维上传递给基体的应力不断增大，最终引起基体开裂，纤维桥接在开裂的基体上，所以其蠕变行为是受基体控制的。对于 C/SiC 材料，CMR≥1，纤维未产生明显的断裂现象，由于基体和纤维线胀系数和模量差别较大，基体产生微裂纹是必然的。诸如界面脱粘、界面滑动、纤维桥接、纤维断裂和基体裂纹扩展到纤维内等，这些损伤在陶瓷基复合材料蠕变过程中均有发生。但是纤维束滑动，纤维束之间的夹角变化，编织孔洞变形，部分孔洞表面空间位置改变，并在孔洞表面产生基体微裂纹，损伤在纤维束交叉处更为集中，这是 3D-C/SiC 蠕变变形的独特机理。对于 C/SiC 材料，碳纤维和 SiC 基体开始扩散的温度很高，C 为 2 423 K，SiC 为 1 828 K。一般温度下 C/SiC 材料的蠕变试验中不会出现扩散蠕变。SiC 基体的抗蠕变能力很高，而碳纤维的能力更高。碳纤维的基本结构单元 BSUs（basic structural units）和局部分子取向区 LMOs（areas of local molecular orientation）在蠕变中平均直径增加，但仅是纳米尺度的贡献，对宏观蠕变变形贡献不大。因此可认为 C/SiC 的真空蠕变是损伤引起的，属于损伤蠕变机理，即损伤蠕变。对于 SiC/SiC 材料，因 Nicalon 纤维开始蠕变的温度为 900℃，抗蠕变能力远低于碳纤维，因此 SiC/SiC 比 C/SiC 在真空和惰性气氛下的抗蠕变能力较差。

蠕变中若能测量电阻和模量的相对变化，其变化规律与蠕变曲线相似，因此电阻和模量都可作为损伤变量表征 C/SiC 材料的蠕变损伤。图 10.7-20 给出了 Inhanced SiC/SiC 材料在 1 400℃空气环境下蠕变时间和蠕变损伤变量 E/E_0 在单对数坐标下的关系曲线。可以看出，由于损伤，蠕变中材料的模量不断下降。E/E_0 与 lg$t$（s）之间存在线性关系。

严格地讲，陶瓷基复合材料不存在稳态蠕变速率 $\dot{\epsilon}_c$，只能叫作准稳态蠕变速率，因为不存在蠕变变形与时间关系的直线段。与传统材料比较，陶瓷基复合材料的 ε_0 与准稳

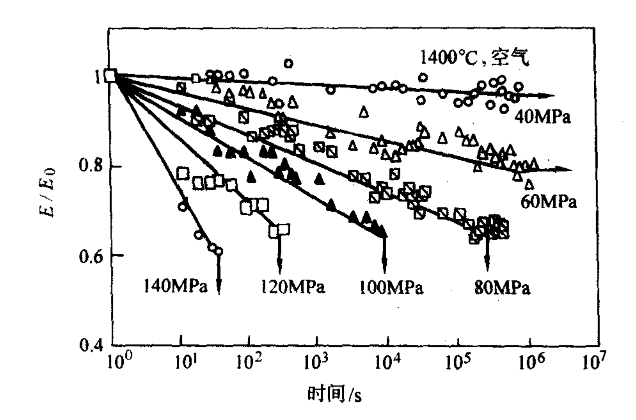


图 10.7-20　Inhanced SiC/SiC 在 1 400℃模量衰减与蠕变时间的关系

态积累的蠕变量不能忽略，而加速蠕变阶段几乎不存在，只有准稳态蠕变阶段。准稳态蠕变速率 $\dot{\varepsilon}_c$ 满足

$$\dot{\varepsilon}_c = A\ (\sigma - \sigma_{th})^{n'} \exp\ (-Q'/RT) \qquad (10.7\text{-}22)$$

式中，A 为指数前因子（与材料有关）；n'为蠕变应力指数，金属和 SiC/SiC 复合材料 n'均为 5；Q'为蠕变表观激活能；R 为气体常数；T 为热力学温度。

对 SiC/SiC 及其他几种陶瓷基复合材料的研究表明，持久寿命 t_r 与传统材料一样，满足 Larson-Miller 关系，即

$$\lg t_r = B_0 + \frac{B_1}{T} + \frac{B_2}{T}\lg\sigma + \frac{B_3}{T}\ (\lg\sigma)^2 + \frac{B_4}{T}\ (\lg\sigma)^3 \qquad (10.7\text{-}23)$$

式中 $B_0 \sim B_4$ 为回归材料常数。

表 10.7-7 给出了一种三维编织 C/SiC 复合材料在真空下的蠕变性能。

表 10.7-7　3D-C/SiC 复合材料在真空条件下的高温蠕变性能

温度/℃	1 100	1 300	1 500
规定蠕变速率 $/10^{-5}\ h^{-1}$ 的蠕变门槛值/MPa	225	204	170
应力指数	6.5	8.2	19.4
蠕变速率 $/10^{-5}\ h^{-1}$	4.38 (σ = 280 MPa)	27.0 (σ = 280 MPa)	4.8 (σ = 190 MPa)
持久寿命/h	109.3 (σ = 280 MPa)	38.2 (σ = 260 MPa)	109.6 (σ = 190 MPa)

8　连续纤维增强陶瓷（玻璃）基复合材料的热震（热冲击）性能

作为高温结构材料，陶瓷基复合材料在应用环境下必须经受急剧的温度变化，一次快速加热和冷却叫热震（热冲击），多次循环称为热疲劳。热冲击会在材料内部造成损伤，使材料的强度下降。材料的热震抗力是材料的力学和热学性能的综合表现，同时它还与构件的几何形状、介质环境、受热方式等因数有关。通常用两个准则评价连续纤维复合材料的抗热震性能，其一为经过热震温度落差为 ΔT 的热震试验后剩余强度值，其二为经过热震温度落差为 ΔT 的热震试验后剩余强度与原始强度的比值。当然也有用公式评价连续纤维复合材料的抗热震性能，常用的有

$$\Delta T_C = \frac{\sigma_f\ (1-\nu)}{\alpha E} \qquad (10.7\text{-}24)$$

式中，ΔT_C 为临界热震温度落差；σ_f 为材料拉伸强度；ν 为泊松比；α 为材料线胀系数。

陶瓷（玻璃）基复合材料的热震性能优于单一陶瓷或玻璃。对于 Nicalon™ 和 Nextel™ 312 连续纤维编织的二维编织物，用化学气相渗透或聚合物浸渍热解法制备的复合材料，加热至不同温度后急冷的弯曲强度保留值见图 10.7-21。由图可知，Nicalon™/CVI SiC 热震后弯曲强度保留值最高，Nextel™/CVI SiC 最低。三种材料热震后弯曲强度保留值随着热震温度落差增加缓慢减小，没有突降的现象。用无损检测法测得的热震后弹性模量保留率与热震温度落差及热震循环数关系分别见图 10.7-22 和图 10.7-23。这两个图中的曲线也没有突变的现象，表明这两种材料具有优良的抗热震性能。

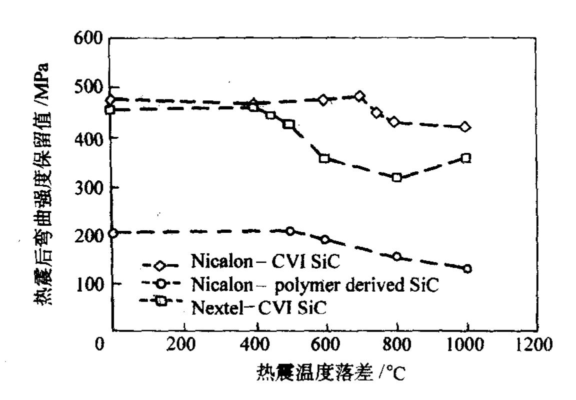


图 10.7-21　三种陶瓷基复合材料热震后弯曲强度值与热震温度落差间的关系

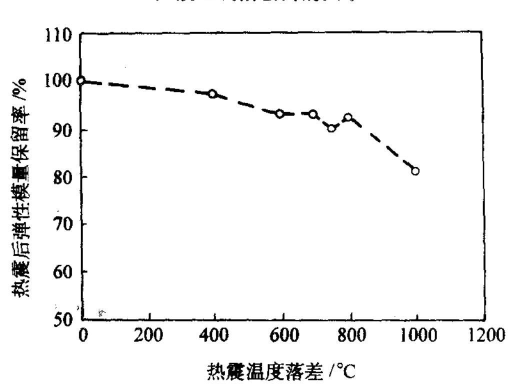


图 10.7-22　Nicalon™/CVI SiC 热震后弹性模量保留率与热震温度落差之间的关系

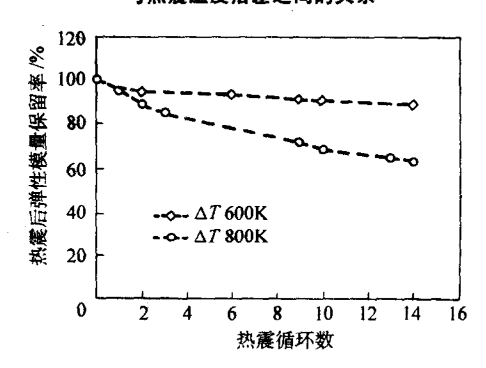


图 10.7-23　Nicalon™/CVI SiC 热震后弹性模量保留率与热震循环数之间的关系

Lamicq 等人研究了 SiC 纤维增韧 SiC 基复合材料，二维层状纤维编织体层叠后用 CVI 方法沉积 SiC，材料最终密度为 2.4 g/cm³，孔洞含有率约为 10%。热震试验用水冷却，ΔT = 300 ~ 750 K 温度落差范围热震试验后，室温弯曲强度

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

从 320 MPa 降至 270 MPa，然后一直到 ΔT = 1 200 K 室温弯曲强度保持 270 MPa 不变。其 R 阻力曲线由于裂纹多次分叉而变得陡峭。

Eckel 等人研究了 Nicalon 纤维二维编织的 CVI SiC/SiC 复合材料的热震，其热震试验是在稳定的 1 000×4.448 22 N 推力火箭发动机释放的氢氧焰中暴露 1 s，热震温度落差是 1 000～2 500 K，用循环的改变氢氧比来调节。与单一的 SiC 和 Si_3N_4 材料相比，复合材料不会发生灾难性失效（即使在很严酷的试验条件下）。拉伸强度在 ΔT 达 1 700 K 和 50 次循环几乎没有降低。在 ΔT 等于 1 900 K 下，强度随着热循环次数的增加而降低，在试样的排气边可以明显地观察到有物理腐蚀。

西北工业大学超高温结构复合材料实验室对 3D-C/SiC 复合材料在燃气环境下的热震性能进行了研究，图 10.7-24 是燃气下 100～1 300℃热震循环次数对 C/SiC 强度的影响。可以看出，热震 100 次后 C/SiC 的强度下降不明显，而且强度下降主要在热震 50 次以前。表明 C/SiC 具有很好的抗热震疲劳性能，有效地改变了陶瓷材料抗热震性能差的弱点。

热震损伤机理可能是基体开裂或者是界面脱粘，损伤随着循环周次增加而增加，损伤不断加大。Nicalon™ 纤维增强 BSi 玻璃和锂铝硅微晶玻璃（Li_2O-Al_2O_3-SiO_2，LAS）两种单向复合材料水冷热震试验表明，其热震损伤机理不同。当热震温度落差 ΔT > 600 K 时，Nicalon™/BSi 基体莫来石垂直于纤维轴向开裂，裂纹只在试样近表面出现，裂纹之间的跨距随 ΔT 增大而增加，裂纹深度却与 ΔT 无关，其长度约为纤维直径的两到三倍。当基体中莫来石开裂后，弹性模量和弯曲强度开始下降，弯曲强度的下降可能与层间剪切失效模式有关；Nicalon™/LAS 材料在 ΔT > 800 K 时，基体出现沿着纤维轴向的微裂纹。热震试验的高温条件下，促使 LAS 基体晶化中 β-理辉石-石英熔体形成，由于新相具有各向异性性质，成为微裂纹源。虽然 LAS 基体中出现了沿着纤维轴向的微裂纹，但材料的弯曲强度几乎没有下降，而弹性模量却因基体中的微裂纹而下降。

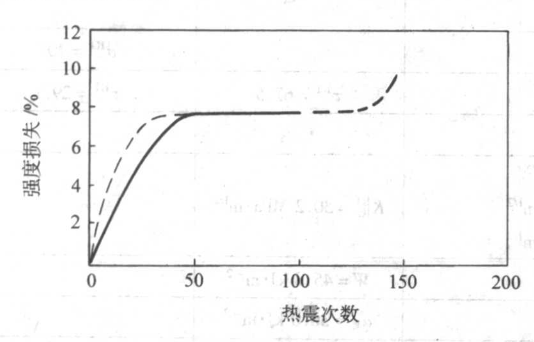


图 10.7-24　燃气下 100～1 300℃热震次数对 C/SiC 强度损失的影响

9　连续纤维增强陶瓷（玻璃）基复合材料的抗环境介质侵蚀性能

陶瓷（玻璃）基复合材料应用目标是高温结构件。高温结构件通常工作在条件恶劣的腐蚀介质环境中，表 10.7-8 列出了几种主要高温用途的工作条件。

表 10.7-8　几种主要高温用途的工作条件

用　途	温度/℃	压力/MPa	气　　氛	析出物质
涡轮发动机	900～1 400	0.1～5 0.1～1	燃料少时：N_2、O_2、CO_2、H_2O 燃料多时：N_2、CO_2、NO_x、CO、H_2O	Na_2SO_4、NaV_xO_y

续表 10.7-8

用　途	温度/℃	压力/MPa	气　　氛	析出物质
往复活塞	1 000～1 600		CO－、H－O、O－	
热交换器	1 000～1 600	约 0.1	氧化气氛	碱卤化物、氧化物
煤燃烧炉	1 200～1 400	0.1～1	还原气氛	酸-盐基煤、炉渣

硅基非氧化物陶瓷基体在高温氧化环境的主要氧化形式有三种：钝态氧化（Passive oxidation）；活性氧化（Active oxidation）；熔盐腐蚀（Molten salt corrosion）。钝态氧化和活性氧化属于气体氧化。高温氧化腐蚀有时使微裂纹钝化，提高基体强度，但长期氧化也会在表面形成蚀坑，使强度下降。对于 SiC，高温氧化会在表面形成 SiO_2，它是一种玻璃相，并逐渐进入界面孔隙，导致界面滑动应力增加。C/SiC 复合材料若没有很好的防护涂层，在高温下纤维会迅速氧化。SiC/SiC 界面残余孔隙来源于热解碳界面层的氧化，氧化后形成 SiO_2。SiO_2 的存在一方面大大降低了纤维和热解碳界面层的结合，另一方面又强化了界面区。

由于环境介质的侵蚀，陶瓷（玻璃）基复合材料力学性能降低。图 10.7-25 示出 SiC/SiC 在空气介质中经过 10 h 不同温度时效处理后的三点弯曲曲线，从 20～800℃之间，力学性能一直是相似的，但到 1 000℃附近，发生‘塑性’断裂，而在 1 200℃性能变脆。压痕法测量剪切应力，1 000℃ 退火后界面剪切应力明显下降，可能因碳界面层氧化使纤维-基体的结合变弱，而在 1 200℃却又增大，可能因氧化生成强界面的 SiO_2 层所致。

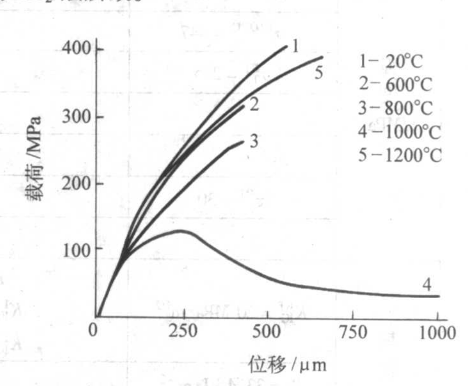


图 10.7-25　空气中不同温度下时效 10 h 后二维 SiC/SiC 复合材料的三点弯曲试验（室温）

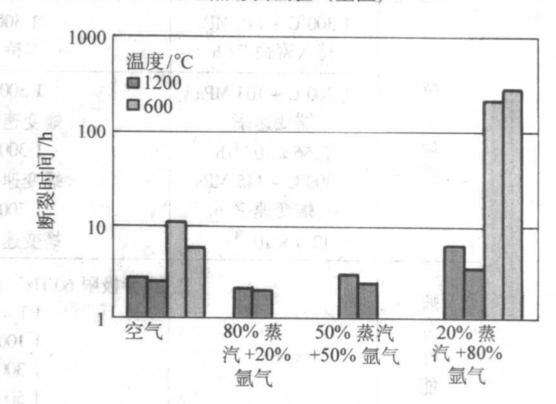


图 10.7-26　C/SiC 复合材料空气和蒸汽/氩气混合气下的应力-断裂寿命矩形图

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

C/SiC 复合材料空气和蒸汽/氩气混合气下的应力-断裂寿命如图 10.7-26 所示。显然，600℃的寿命高于 1 200℃。在600℃时，蒸汽介质下的寿命比空气介质下长 30 倍。1 200℃ 在正常大气压下蒸汽介质下和空气介质下的寿命没有多大差别。微观分析表明，C/SiC 在高温下的主要失效机理是纤维氧化。

Si 化物陶瓷的表面氧化形成 SiO_2，氧在 SiO_2 中的渗透能力很低，因此 SiO_2 是很好的保护膜。SiC 和 Si_3N_4 氧化的激活能分别为 134 ~ 498 kJ/mol 和 330 ~ 458 kJ/mol，都大于 Si 的氧化激活能（119 kJ/mol）。界面有 C 涂层时，涂层不能太厚。C 氧化的激活能为 123 kJ/mol，若涂层厚度为 0.1 μm 时，C 的氧化有 SiC 氧化形成的 SiO_2 填充和愈合，但是 C 层较厚时，SiO_2 不能封闭 C 的氧化留下的大空隙。中温陶瓷基复合材料在 500 ~ 900℃的界面氧化也有氧化脆性问题（称作疫病 pest），类似于金属中的应力腐蚀开裂。在低应力下，由化学反应控制，高应力下，由氧沿裂纹向内部扩散控制。

10 我国连续纤维增韧 SiC 陶瓷基复合材料的研究进展

西北工业大学自行研制成功拥有自主知识产权的 CVI 法制备 CMC-SiC 的工艺及其设备体系，并形成批量制备复杂构件的能力。目前我国 CVI-CMC-SiC 的整体研究水平已跻身国际先进行列，主要体现在以下几方面。

1）形成了 CVI-CMC-SiC 的制造设备平台。攻克了气路控制技术、流场控制技术、先驱体供给与监控技术、气氛控制技术、尾气处理技术、小型构件 RMI-SiC 技术和大型构件 RMI-SiC 技术，建立了具有独立知识产权的 CVI-CMC-SiC 制造技术体系和专用设备的核心技术体系，已具备试制和批量制造复杂构件的能力。

2）形成了 CVI-CMC-SiC 的制造技术平台。突破了纤维预制体制造技术、化学气相浸渗技术、反应性熔体浸渗技术、界面层制造技术、低成本致密化技术、复杂构件成形技术和精密在线加工技术。使用工程设备制造的批量试件，对包括疲劳、蠕变，特别是环境性能等在内各项性能指标进行了较全面测试，不仅证明了 CVI 制造 CMC-SiC 设备与工艺的先进性，而且为建立面向应用的性能指标数据库积累了大量数据。

3）建立了构件的应用考核技术平台。解决了性能测试技术、风洞环境性能测试技术、全温域防氧化技术、构件设计技术、构件气密技术和构件连接技术。不少构件通过了规定条件的考核，大大缩短了我国与发达国家的差距，为 CVI-CMC-SiC 在航空、航天、兵器和民用等领域的应用提供了依据。

实践表明，CVI 法制造 CMC-SiC 的工艺流程简单，所用设备单一，因而工艺的可设计性和可控性强，产品质量容易保证。表 10.7-9 是我国制造的四种主要工艺牌号的 CVI-CMC-SiC 性能数据。

表 10.7-9　四种 CVI-CMC-SiC 复合材料的性能

性能指标		材料牌号			
		3DSC-1	3DSC-2	3DSS-1	2DSC-2
力学性能	强度/MPa	$\sigma_f^{RT}=449$	$\sigma_f^{RT}>700$	$\sigma_f^{RT}=991$	$\sigma_f^{RT}=485$
		$\sigma_f^{1\,300℃}=399$	$\sigma_f^{1\,300℃}=629$	$\sigma_f^{1\,300}=1\,009$	
		$\sigma_f^{1\,600℃}=447$	$\sigma_f^{1\,600℃}=489$		$\sigma_f^{1\,800}=320$
		$\sigma_T^{RT}=215$	$\sigma_T^{RT}=310$	$\sigma_T^{RT}=551$	$\sigma_T^{RT}=300$
			$\sigma_T^{1\,300℃}=481$		
			$\sigma_T^{1\,600℃}=333$		$\sigma_c^{RT}=409$
		$\tau^{RT}=30$	$\tau^{RT}=45$	$\tau^{RT}=67.5$	$\tau^{RT}=29.1$
			$\tau^{1\,300℃}=42$		
	韧性	$K_{IC}^{RT}=20\ MPa\cdot m^{1/2}$	$K_{IC}^{RT}=19.2\ MPa\cdot m^{1/2}$ $K_{IC}^{1\,300℃}=22.15\ MPa\cdot m^{1/2}$ $K_{IC}^{1\,600℃}=19.51\ MPa\cdot m^{1/2}$	$K_{IC}^{RT}=30.2\ MPa\cdot m^{1/2}$	
		$W=33.4\ kJ\cdot m^{-2}$	$W=14.8\ kJ\cdot m^{-2}$	$W=45.8\ kJ\cdot m^{-2}$	
		$a_K=61.5\ kJ\cdot m^{-2}$		$a_K=36.0\ kJ\cdot m^{-2}$	
	持久蠕变	1 300℃ + 145 MPa 持久寿命 77 h	1 300℃ + 260 MPa 持久寿命 42 h		
		1 300℃ + 103 MPa 蠕变速率 7.56×10^{-4}/h 1 300℃ + 145 MPa 蠕变速率 12.7×10^{-4}/h	1 300℃ + 250 MPa， 蠕变速率 1.49×10^{-4}/h 1 300℃ + 290 MPa， 蠕变速率 1.53×10^{-3}/h 1 500℃ + 220 MPa， 蠕变速率 4.68×10^{-3}/h		1 300℃ + 75 MPa 蠕变速率 8.0×10^{-6}/h
	疲劳性能		疲劳极限 60 Hz，$R=0.1$，循环基数 100 万次 RT　240 MPa， 1 100℃　320 MPa， 1 300℃　285 MPa， 1 500℃　250 MPa		1 300℃， 60 Hz， 105 MPa， 100 万次未断裂
	模量	$E=158$ GPa	$E=103$ GPa		

续表 10.7-9

性能指标		材料牌号			
		3DSC-1	3DSC-2	3DSS-1	2DSC-2
环境性能	抗氧化	燃气介质 1 300℃ 20 h 强度保持率＞85%	燃气介质 1 300℃，20 h， 强度保持率＞85%	燃气介质 1 300℃ 50 小时强度保持率 ＞90%	
		空气介质 1 500℃ 氧化 150 h 强度保持率＞85%	空气介质 1 500℃，150 h 强度保持率＞85%		
	抗热震	燃气介质 1 300℃⇔100℃ 热震 100 次 强度保持率＞90%	燃气介质 1 300℃⇔100℃，热震 100 次 强度保持率＞90%		
热物理性能	热膨胀		100℃：1.42×10^{-6}/K（纵） 1.68×10^{-6}/K（横） 1 300℃：2.29×10^{-6}/K（纵） 7.72×10^{-6}/K（横）	100℃ 3.78×10^{-6}/K 1 300℃： 5.998×10^{-6}/K	100℃ 0.932×10^{-6}/K 1 300℃ 2.810×10^{-6}/K
	热扩散		RT：3.234×10^{-2} cm²/s 1 325℃：1.539×10^{-2}	RT：5.023×10^{-2} 1 349℃：2.070×10^{-2}	RT：2.324×10^{-2} 1 349℃： 1.270×10^{-2}
	密度	2.05 g/cm³	2.1 g/cm³	2.5 g/cm³	2.1 g/cm³
抗烧蚀性能			氧乙炔焰，2 800℃，60 s 失重率：0.36 %	失重率：0.53 %	

注：3D 和 2D 分别代表三维和二维纤维预制体；SC 和 SS 分别代表 C/SiC 和 SiC/SiC；σ_f 为弯曲强度，σ_T 为拉伸强度，τ 为剪切强度，K_{IC} 为断裂韧性。

编写：乔生儒（西北工业大学）
张立同（西北工业大学）

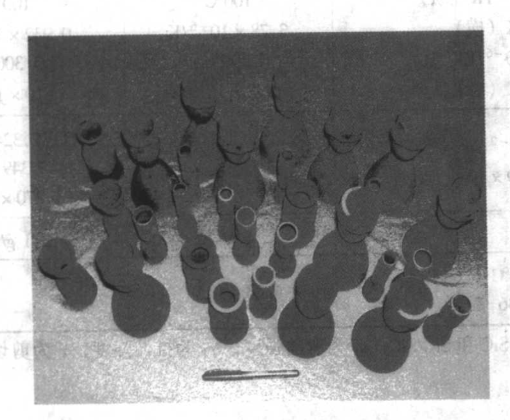
第8章　陶瓷（玻璃）基复合材料的应用

1　在液体火箭发动机上的应用

为了提高液体火箭发动机的冲质比，发达国家早在20世纪80年代就开始就探索使用C/SiC陶瓷基复合材料代替高密度的金属铌合金等高熔点金属材料，做卫星用姿/轨控液体火箭发动机、小型战术导弹发动机和大型运载液体火箭发动机的燃烧室和喷管。

近年来大量研究结果表明，C/SiC陶瓷基复合材料推力室不仅可以降低燃烧室-喷管结构重量（质量）数倍，大幅度节省推进剂，从而提高比冲，增加卫星的有效载荷和延长在空间的工作寿命，以通讯卫星为例，若发动机比冲提高100～200 N·s/kg，可使卫星寿命延长2年，而且陶瓷基复合材料推力室还可避免冷却用燃料排放对环境的污染。图10.8-1为西北工业大学研制成功的液体火箭发动机C/SiC复合材料系列喷管及其试车考核的情况。

在大型运载火箭发动机方面，传统金属材料喷管不仅结构设计复杂，而且制造周期长、成本昂贵，而采用C/SiC陶瓷基复合材料能有效解决上述问题（图10.8-2）。



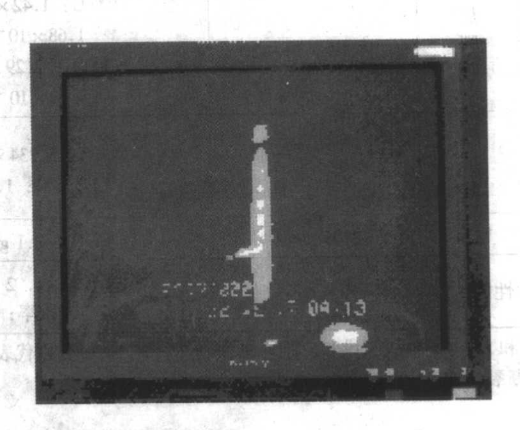


图10.8-1　C/SiC复合材料系列喷管及其试车考核情况

(a) 德国宇航院

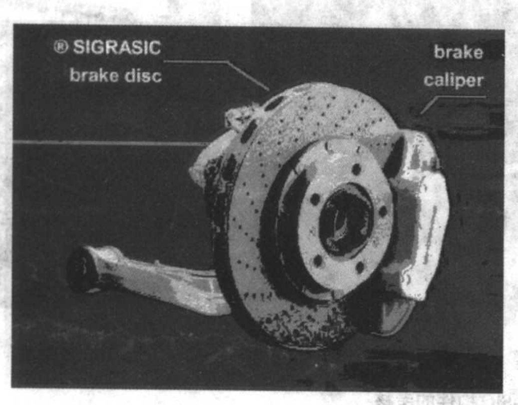
(b) 西北工业大学

图10.8-2　C/SiC喷管在液体火箭发动机试车台的考核

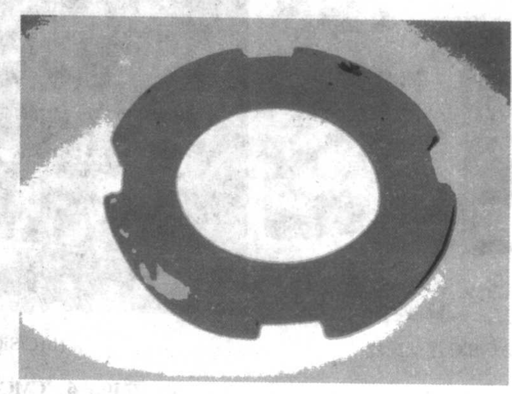
2　在刹车材料上的应用

碳/碳化硅陶瓷基复合材料是从1998年开始发展起来的一种新型刹车材料，与传统的金属和半金属刹车材料相比，碳/碳化硅复合材料具有密度低、摩擦系数稳定、磨损量小、制动比大和使用寿命长等突出优点；与碳/碳复合材料（C/C）相比，碳/碳化硅复合材料的突出优点是：①制造成本低（500元/kg，相当于C/C复合材料的1/10）；②碳/碳化硅复合材料具有优良的抗氧化性能，显著提高了使用温度和减少刹车系统的体积；③湿态摩擦系数比碳/碳复合材料高而且稳定，从而大大地提高了刹车的安全性。

碳/碳化硅复合材料是下一代先进的绿色环保刹车材料，市场十分巨大。C/SiC刹车材料一问世，就立即引起了飞机、汽车和高速列车等领域的极大兴趣，并成功被评为2000年度100项最受关注的科技项目。由德国SGL碳素集团公司与保时捷（Porsche）公司合作，已经将碳/碳化硅陶瓷基复合材料刹车盘成功地用于汽车、载重汽车和高速列车。减重效果为65%，使用寿命高达30万千米。除此之外，高性能碳/碳化硅刹车材料在高速列车、重型汽车、石油钻井和工程机械等方面，具有极其广阔的推广前景。图10.8-3分别是德国宇航院和我国西北工业大学研制的C/SiC复合材料刹车片。



(a) 德国宇航院



(b) 西北工业大学

图 10.8-3　C/SiC 复合材料刹车片

3　在航空发动机上的应用

与其他应用领域相比，航空和航天技术的发展对陶瓷基复合材料的需求显得更为迫切。先进军用飞机的发展目标是大幅度提高发动机的推重比，降低油耗，提高机敏性及作战能力。当发动机的推重比提高到 10 时，涡轮前进口温度高达 1 650℃，在这样高的工作温度下，现有的高温合金和金属间化合物材料已无法满足要求，只能选用陶瓷基复合材料和 C/C 复合材料，由于陶瓷基复合材料的密度只有高温合金的 1/4～1/3，因此能大大降低发动机的重量和耗油。在由美国国防部（DOD）制订的高性能涡轮发动机综合计划（IHPTET）中明确指出，陶瓷基复合材料的研制目标是将使用温度提高到 1 650℃或更高。与单相陶瓷材料（monolithic）相比，连续纤维增韧的陶瓷基复合材料（fiber reinforced ceramic matrix composites）具有断裂韧性高，抗突发性破坏能力强，耐高温，密度低，线胀系数低等特点，被美国国防部列为二十项关键技术之首。

为了保持 21 世纪在民用运输机生产上的世界领先地位，美国 NASA 于 1987 年制订了一个先进高温发动机材料技术计划（HITEMP），以满足 2015 年一些民用运输机的要求，其中主要包括亚音速运输机，高速民用运输机和短程运输机等。在 HITEMP 计划中强调指出：在未来民用大型运输机方面，除了要求高推重比和低油耗率以外，还必须解决与环境相关的一些问题，即减少氮氧化物 NO_x 的排放量和降低噪声，以尽量减少对大气层、航空港和大城市周围的生态环境的危害。为了减少 NO_x 排放量，其有效途径是发展一种富油燃烧/猝熄/贫油燃烧（RQL）的燃烧方式。这种 RQL 燃烧室的内衬无法采用当今耐温有限的金属材料，陶瓷基复合材料被认为是其主要的候选材料。要大幅度降低发动机的噪声，则需要采用二维收敛－扩张尾喷口，这种尾喷口若采用现有的金属材料，会引起大量的增重，并且耐高温性能也无法满足要求。由于陶瓷基复合材料部件在使用时不需或只需少量气体冷却，可省去或简化冷却系统，使发动机的重量进一步得到减轻。陶瓷基复合材料在航空发动机上的主要应用目标部件是涡轮叶片，涡轮外环，导向叶片，火焰稳定器，燃烧室内衬和尾喷管调节片等。目前，SiC/SiC 陶瓷基复合材料已在中等载荷静止件上的应用取得成功。1 200℃没有气体冷却条件下，寿命已达到 1 000 h（图 10.8-4）。图 10.8-5 为法国 Snecma 公司研制的 C/SiC 复合材料尾喷管调节片，该调节片于 1989 年装机试飞成功，1996 年正式在阵风号战斗机的 M88-2 航空发动机上服役使用。与 Inconel 718 高温合金相比，使用 C/SiC 复合材料不仅减重效果达到 50%，而且使用寿命更长。

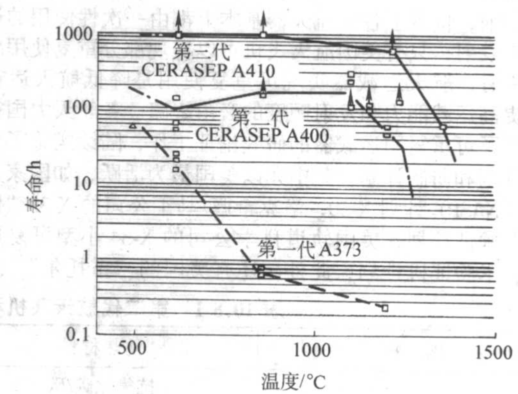


图 10.8-4　SiC/SiC 复合材料的寿命

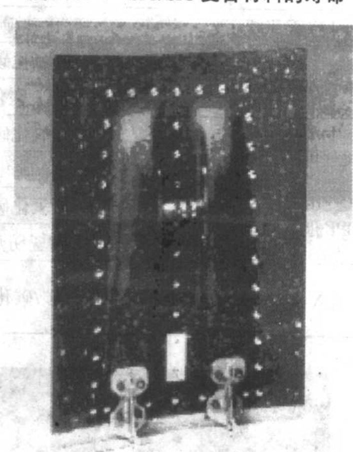
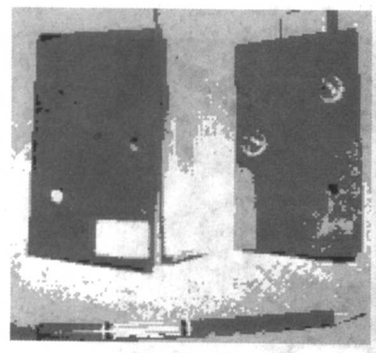


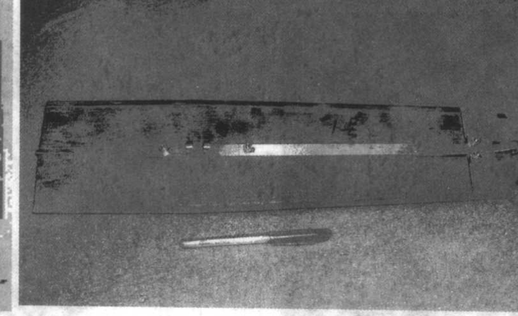
图 10.8-5　C/SiC 复合材料尾喷管调节片（法国 Snecma 公司）

西北工业大学与国内相关单位合作，研制的 SiC/SiC 和 C/SiC 浮壁瓦片模拟件成功地通过了高压风洞试验器的考核（温度 1 400℃，气体压力 2.5 MPa），验证了碳化硅陶瓷基复合材料在高推重比航空发动机环境的可行性。在此基础上，研制的 C/SiC 尾喷管调节片已通过航空发动机的高温试车考核（图 10.8-6）。

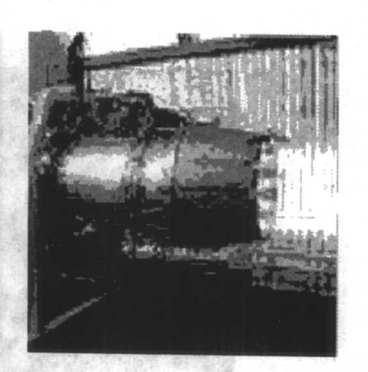
蓝天CAD论坛 CNCAD.NET



(a) C/SiC 浮壁瓦片



(b) C/SiC 尾喷管调节片



(c) 台架试车考核

图 10.8-6　CMC-SiC 构件的考核

4　在航天飞行器热防护系统上的应用

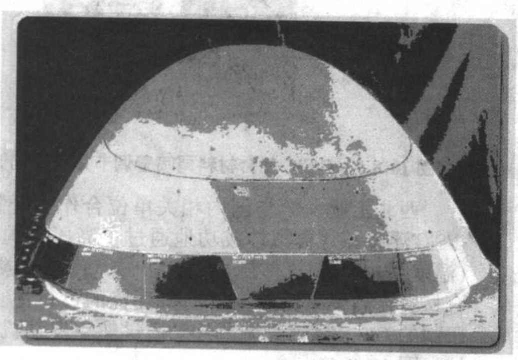
近年来，随着航天技术的发展，把空间力量作为21世纪实施国家安全与军事战略的主要依靠力量。21世纪一个国家对航天能力的依赖可与19～20世纪对电力和石油的依赖相比拟。

目前，世界上各种航天器基本上都由一次性使用的运载火箭来发射，只有美国航天飞机可以实现部分重复使用。从长远来看，航天运载器实现可重复使用是降低航天运输成本、提高运载能力和发射频度的必由之路。各航天大国很早就开展了可重复用运载器的研究论证工作，陆续实施了多项技术计划和研制计划，其中尤以美国最为活跃，如国家航天飞机（NASP）计划 X-30，洛克希德·马丁公司的 X-33 "冒险之星" 验证计划，美国轨道科学公司的 X-34 小型可复用运载器技术验证机计划；此外，还有美国的 "霍托尔"（HOTOL）、德国的 "桑格尔"（Sanger）和日本的 HOPE 计划等。发展低成本的天地往返运输系统是各国努力的方向，近日美国 X-43 的飞行成功更展示了其发展方向。我国跨大气层飞行器的相关研究也已起步。

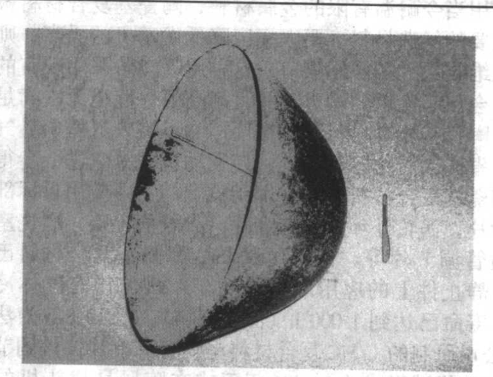
航天飞行器在再入大气过程中，由于强烈的气动加热，飞行器的头锥和机翼前缘的温度高达1 650℃，热防护系统是航天飞行器的四大关键技术之一。第一代热防护系统的设计是采用防热-结构分开的思想，即冷结构外部加防热系统。近年来，抗氧化 C/C 和 C/SiC 复合材料的发展，使得飞行器的承载结构和防热一体化（热结构设计）。这种新型设计思想有利于减轻结构质量和更新传统结构。尤其是哥伦比亚号热防护系统失效造成的机毁人亡事件后，使 C/SiC 陶瓷基复合材料更受关注。在航天飞行器热防护系统上的应用部位是：头锥、机翼前缘、控制舵前缘、机身襟翼和面板等（见表 10.8-1 和图 10.8-7～图 10.8-9）。

表 10.8-1　第二代航天飞机和空天飞机热防护系统拟采用的防热材料

国　别	防热材料	使用部位	工作温度/℃
美国 NASP 空天飞机	抗氧化碳/碳	机翼前缘面板、控制舱	1 371～1 927
	碳化硅/碳化硅		816～1 371
英国 Hotol 空天飞机	碳化硅/碳化硅	机头锥帽、舵面、机翼前缘	1 477～1 727
法国 Hemes 航天飞机	抗氧化碳/碳	头锥、机翼前缘	1 700
	碳/碳化硅、碳化硅/碳化硅	盖板等	1 300
德国 Sanger 航天飞机	抗氧化碳/碳	头锥、机翼前缘	900～1 335
	碳/碳化硅	头锥、机翼前缘	≥1 300（热结构）
日本 HOPE 航天飞机	抗氧化碳/碳	头锥、机翼前缘	1 560（头锥）
	陶瓷防热瓦	机身	550～1 200
美国 X-38	碳/碳化硅	头锥、机翼前缘、控制舵前缘、机身襟翼和面板等	最高温度为1 800

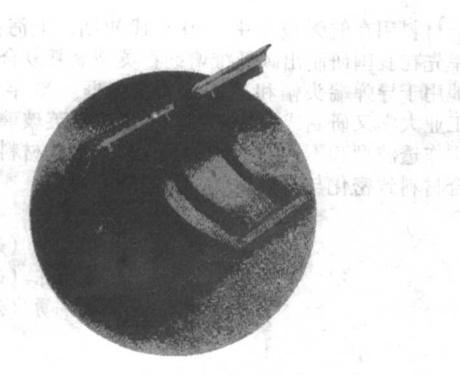


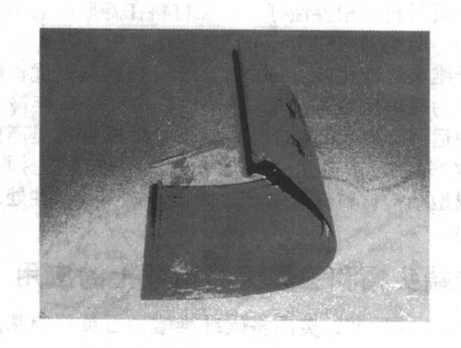
(a) 德国宇航院研制



(b) 西北工业大学研制

图 10.8-7　C/SiC 复合材料头锥


(a) 德国宇航院研制


(b) 西北工业大学研制

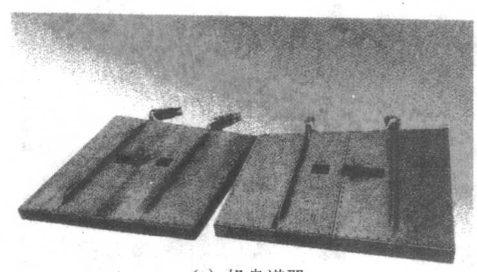

(c) 机身襟翼

图 10.8-8 C/SiC 复合材料机翼前缘和机身襟翼

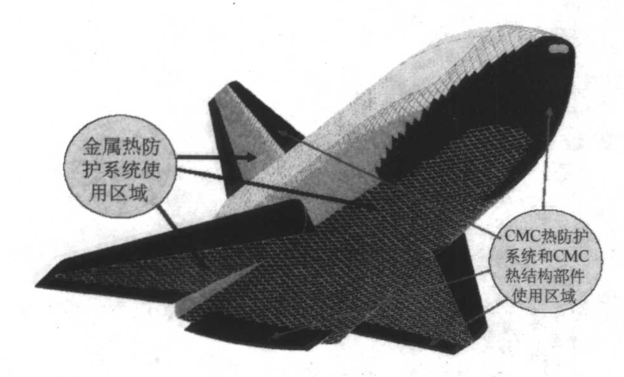


图 10.8-9 C/SiC 复合材料在航天飞行器上的主要应用部位

5 在核聚变第一壁上的应用

从长远角度分析，人类社会能源问题的解决将依赖于受控核聚变发电。受控核聚变反应的基本原理是：氘（氢同位素）原子核在上亿摄氏度的高温条件下发生聚变而释放出巨大能量。核聚变发电的突出优点主要体现在：①能量巨大。核聚变比核裂变释放出更多的能量。如铀 235 的裂变反应，将千分之一的物质变成了能量；而氘的聚变反应，将近千分之四的物质变成了能量。②资源丰富。氘在海水中的储量 45 万亿吨，足够人类使用百亿年。③成本低廉。1 千克氘的价格只为 1 千克浓缩铀的 1/40。④核聚变不产生放射性污染物。受控核聚变的燃料取之不尽、用之不竭，核聚变能将是 21 世纪最理想的“长寿”能源。

如图 10.8-10 所示，第一壁是聚变堆内距等离子体最近的部件。氘-氚反应产生的 14MeV 中子、电磁辐射和带电或中性粒子直接作用在第一壁表面，造成对第一壁的能量沉积、中子辐照损伤以及等离子体与第一壁的相互作用，发生溅射和侵蚀等损伤。第一壁材料应具备一定的抗中子辐射损伤的能力，对氢脆和氦脆不敏感，辐照肿胀离应足够低，与

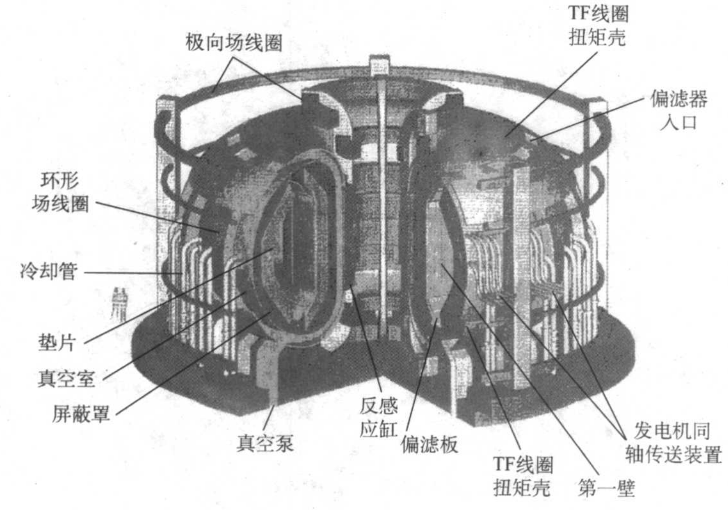


图 10.8-10 SiC/SiC 复合材料在核聚变堆第一壁结构材料上的应用

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

冷却介质和包层材料的相容性好，保证材料在寿期内的结构完整性，使用寿期达到 20 $MW \cdot a/m^2$。

碳化硅纤维增强碳化硅（SiC/SiC）复合材料具有优良的高温性质。作为核聚变堆第一壁结构材料，在以 He 作冷却介质的系统中运行于 800℃左右的高温下，将极大地提高能源系统的热效率。SiC 本身是一种固有的低中子活化材料，因此，比金属型结构材料具有安全、便于维护和放射性处理等方面的优势。

6　在导弹端头帽和卫星天线窗框上的应用

20 世纪 60 年代后期，美国将碳纤维增韧石英玻璃基复合材料用在航天技术中，70 年代初期，上海硅酸盐研究所率先在我国研制出碳纤维增韧石英玻璃基复合材料，并成功地用于导弹端头帽和卫星的天线窗框。90 年代中期哈尔滨工业大学又研制成功短切碳纤维增韧石英玻璃复合材料，也用作透波型和不透波型导弹端头帽的候选材料，并解决了复合材料致密化与石英玻璃析晶之间的矛盾。

编写：张立同（西北工业大学）
徐永东（西北工业大学）
黄　勇（清华大学）

第9章　陶瓷（玻璃）基复合材料的展望

目前陶瓷基复合材料的研究重点是其制备科学、工艺过程中的物理与化学，优化最佳工艺，探索多种工艺手段，以获得高性能、低成本的陶瓷基复合材料。

纵观陶瓷基复合材料的发展状况，今后陶瓷基复合材料的发展重点在以下几方面：

1）开发性能更优的基体和增强体，以提高复合材料的力学性能和使用温度；

2）建立材料的设计理论和计算模型，加快开发和应用；

3）对复合材料的界面的物理、化学性质及其随温度的演化进行深入的研究，探索界面控制的工艺和方法；

4）研究复合材料的疲劳、高温蠕变等性能，解决复合材料服役条件下出现的主要问题。

随着连续纤维增韧补强 SiC 陶瓷基复合材料和晶须增韧陶瓷基复合材料步入实际应用阶段，人们更深入认识了陶瓷基复合材料的优越性和应用潜力。围绕着拓宽应用领域和挖掘应用潜力，主要发展趋势是拓宽应用领域；发展材料的特种环境模拟理论与技术；发展陶瓷基复合材料优化设计理论与方法；发展新型陶瓷纤维、基体和相应界面层材料以及高性能价格比的陶瓷基复合材料制备技术；纤维预制体设计、制备与检测技术。

1　拓宽应用领域，解决应用中的瓶颈问题

连续纤维增韧补强 SiC 陶瓷基复合材料最诱人的应用前景之一是作发动机热端部件。在航空发动机上，以美国 IHPTET 计划为代表，对陶瓷基复合材料在高推重比航空发动机上的应用进行了全面考核验证，2003 年又实施了 VAATE 计划，这是 IHPTET 计划的延续，将验证的重点放在连续纤维增韧补强 SiC 陶瓷基复合材料整体件和转动件方面。美国国防部在关于飞机、导弹和飞行器的吸气式推进装置技术发展中，对飞机和巡航导弹用涡轮发动机的涡轮材料，提出分别采用 1 650℃长寿命和 2 200℃有限寿命陶瓷基复合材料的要求，以进一步提高飞机和导弹的性能，预计发动机的热效率可以从目前的 26%提高到 46%。在液体火箭发动机中，连续纤维增韧补强 SiC 陶瓷基复合材料的应用也在扩大，包括燃烧室-喷管、运载火箭喷管扩张段、喉衬等。在固体火箭上的应用也在探索，发展更耐温、更抗烧蚀的陶瓷基复合材料势在必行。

在空天飞行器上，CMC-SiC 作为高温防热结构一体化材料已达共识，发展全陶瓷襟翼更是值得关注的动向。

在民用领域的应用也更受到关注，如燃气轮机、核聚变能源、新一代高速刹车和机械行业等。

在陶瓷基复合材料的应用中，常会碰到构件之间的连接问题，这包括同质材料之间和异质（如与金属）材料之间连接两类问题。由于陶瓷基复合材料与金属性能的差异大更难连接，成为陶瓷基复合材料应用的瓶颈问题。研究连接不仅需要发展适用的连接方法，还应注重解决连接结构的匹配问题。

2　发展材料的特种环境模拟理论与技术

结合陶瓷基复合材料应用领域扩大，人们更重视材料环境性能及其演变规律的研究，以掌握材料失效规律。以往通过构件实际应用来考核材料难以得到材料性能演变与失效的过程信息，不能满足材料的研究要求。研究特种环境下，陶瓷基复合材料的环境性能模拟理论与方法备受关注，这是研究材料环境性能演变、失效及其机理的基础。发展科学、简易和低成本的实验模拟方法和计算机模拟系统更可降低材料的环境验证成本。解决材料多因素与环境多因素之间复杂耦合曲线的分析方法是建模的基础，也是分析材料失效机制、实现材料环境性能计算机模拟的基础。

3　发展陶瓷基复合材料优化设计理论与方法

陶瓷基复合材料的设计趋向于多种强化与增韧的配合，随着纳米陶瓷复合材料的出现，其发展趋势将朝着功能化和多元化复合化方向发展。

目前的材料设计理论大多为分论式，存在两个方面的问题：一是往往追求局部环节或某尺度微结构设计的精确性而忽略了材料制备全过程的影响，致使目标性能难以实现；二是多以材料本征性能为目标进行材料设计，而忽视了环境性能的演变，致使材料设计结果与实际应用效果脱节，因而发展统一设计理论与方法十分必要。复合材料具有材料与结构一体化、非均质、不连续和结构单元多的特点。为此，统一设计理论与方法应包括材料的多单元、跨尺度设计和闭环设计的理论与方法。跨尺度设计是指复合材料的多尺度微结构设计，至少包括微观和细观两个层次，有时还涉及到分子和原子尺度。闭环设计应以材料的使用（环境）性能或结构为目标，包括材料组分、制备工艺和材料环境性能演变等全过程的模拟，才能作到闭环的虚拟材料设计。

4　发展新型陶瓷纤维、基体和相应界面层材料以及高性能价格比的陶瓷基复合材料制备技术

发展高性能陶瓷纤维和新型基体材料是发展陶瓷基复合材料的基础，以满足航空航天器发展对热结构材料和结构功能一体化材料的需求。如耐温更高、抗氧化性更好的连续陶瓷纤维，具有特定电磁性能的陶瓷纤维，以及与之对应的陶瓷基体。纤维与基体之间界面相材料设计与制造是陶瓷基复合材料获得韧性的基础，目前仅有热解碳和 BN 能用作界面层材料，但都存在高温氧化的问题。研究和发展抗氧化界面层材料（或结构）是解决复合材料长寿命的关键之一。

此外，还应同步发展与上述材料体系相适应的高性能价格比陶瓷基复合材料制备技术。

5　纤维预制体设计、制备与检测技术

纤维预制体的设计可充分发挥复合材料性能可设计的优势，提高复合材料的性能和可靠性。核心问题是掌握预制体织物结构与性能关系，发展纤维预制体 CAD/CAM 技术。与此同时，发展预制体缺陷的定量、在线检测分析与评价方法也十分重要，不仅可提高预制体设计与制备效率，同时可大幅度降低成本。

编写：张立同（西北工业大学）
黄　勇（清华大学）

参考文献

1 师昌绪，李恒德，周廉．材料科学与工程手册，上、下卷．北京：化学工业出版社，2003

2 师昌绪．材料大辞典．北京：化学工业出版社，1994

3 R.W. 卡恩，P. 哈森，E.J. 克雷默．材料科学与技术丛书．第 13 卷：复合材料的结构与性能．邹祖玮，吴人洁等译．北京：科学出版社，1999

4 曾汉民．高技术新材料要览．北京：中国科学技术出版社，1993.11

5 Evans A G. Perspective on the development of high toughness ceramics. J Am Ceram Soc, 1990, 73 (2): 187 ~ 206

6 Naslain R. Processing of ceramic matrix composites. Key Eng Mater, 1998, 164 ~ 165: 3 ~ 8

7 Golecki I. Rapid vapor – phase densification of refractory composites. Mater Sci Eng, 1997, R20: 37 ~ 124

8 Lackey J, Hanigofsky J A, Freeman G B, et al. Continuous fabrication of silicon carbide fiber tows by chemical vapor deposition. J Am Ceram Soc, 1995, 78: 1564 ~ 1570

9 Inghels E, Lamon J. An approach to the mechanical behavior of C/SiC and SiC/SiC ceramic matrix composites. J Mater Sci, 1991, 26: 5403 ~ 5410

10 Xu Y D, Zhang L T. Three-dimensional carbon/silicon carbide composites prepared by chemical vapor infiltration. J Am Ceram Soc, 1997, 80 (7): 1897 ~ 1900

11 Xu Y D, Zhang L T, Cheng L F, Yan D T. Microstructure and mechanical properties of three-dimensional carbon/silicon carbide composites fabricated by chemical vapor infiltration. Carbon, 1998, 36 (7 ~ 8): 1051 ~ 1056

12 Cheng L F, Xu Y D, Zhang L, et al. Effect of heat treatment on the thermal expansion of 2D and 3D C/SiC composites from room temperature to 1400℃. Carbon, 2003, 41 (8): 1666 ~ 1670

13 Cheng L F, Xu Y D, Zhang L T, et al. Oxidation behavior from room temperature to 1500 degress C of 3D-SiC composites with different coating. J Am Ceram Soc, 2002, 85 (4): 989 ~ 991

14 Xu Y D, Cheng L F, Zhang L T, et al. Microstructure and mechanical properties of three-dimensional textile Hi-Nicalon SiC/SiC composites by chemical vapor infiltration. J Am Ceram Soc, 2002, 85 (5): 1217 ~ 1221

15 张立同，成来飞．连续纤维增韧碳化硅陶瓷基复合材料．2002，10 月，天津《第 12 届全国复合材料学术会议》特邀报告

16 Cheng L F, Xu Y D, Zhang L T, et al. Effect of glass sealing on the oxidation behavior of three dimensional C/SiC composites in air. Carbon 2001, 39 (8): 1127 ~ 1133

17 Xu Y D, Cheng L F, Zhang L T, et al. Mechanical properties of 3D fiber reinforced C/SiC composites. Mater Sci Eng 2001, A 300 (1 ~ 2): 196 ~ 202

18 罗学涛，张立同，周万城等．La-Y- Si_3N_4 陶瓷的高温性能．材料研究学报，1996，10 (1)：81 ~ 84

19 Magley D J, Winholtz R A, Faber K T. Residual stress in a two-phase microcracking ceramics. J Am Ceram Soc, 1990, 73 (6): 1641 ~ 1644

20 Taya M, Hayashi S, Kobayashi A S, et al. Toughening of a particulate-reinforced ceramic-matrix composite by thermal residual stress. J Am Ceram Soc, 1990, 73 (5): 1382 ~ 1391

21 Evans A G. Prospect on the development of high-toughness ceramics. J Am Ceram Soc, 1990, 73 (2): 187

22 Becher P F. Microstructural design of toughened ceramics. J Am Ceram Soc, 1991, 74 (2): 255 ~ 269

23 Marshall D B, Morros W L. Toughening mechanisms in cemented carbide. J Am Ceram Soc, 1990, 73 (10): 2938 ~ 2943

24 新原皓一．セラミックス構造材の新しい材料設計—ナノ復合材料．日本セラミックス協会学術論文志，1991，99 (10)：974

25 Fang J, Chan H M, Harmer M P. Residual stress relaxation behavior in Al_2O_3/SiC nanocomposite. Mater Sci Engng, 1995, A195: 163 ~ 167

26 Boitier G, Vicens J, Chermant J L. Nanostructure study by TEM and HREM of carbon fiber in Cf -SiC composites. J Mater Sci Letters, 1997, 16: 1402 ~ 1405

27 乔生儒，杜双明等．3D-C/SiC 复合材料的损伤机理，机械强度，2004，26 (3)：307 ~ 312

28 Bobet J L, Lamon J, Lebrun J L. Thermal residual stress field in continuous fiber reinforced ceramic matrix composites: analytical model and experimental measurements. High Temperature Ceramic Composites, Edited by Naslain R, Lamon J, and Doumeigts D .Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 1994. 515 ~ 522

29 张长瑞，郝员恺．陶瓷基复合材料－原理、工艺、性能与设计．长沙：国防科技大学出版社，2001

30 Evans A G, Zok F W. Review: The Physics and Mechanics of Fiber-Reinforced Brittle Matrix Composites. J Mater Sci, 1994, 29: 3857 ~ 3896

31 Marshell D B, Cox B N. A J-integral method for calculating steady-state matrix cracking stress in composites. Mech Mater, 1998, 7: 127 ~ 133

32 贾成厂，李纹霞，郭志猛等．陶瓷基复合材料导论．北京：冶金工业出版社，1998

33 Evans A G, Zok F W, Mcmeeking R M. Overview No.118. Fatigue of ceramic matrix composites. Acta metal Mater, 1995, 43 (3): 859 ~ 875

34 Wang H, Singh R N. Thermal Shock Behaviour of Ceramics and Ceramics Composites. International Materials Reviews, 1994, 39 (6): 228 ~ 244

35 鲁云，朱世杰，马鸣图等．先进复合材料．北京：机械工业出版社，2003

36 乔生儒．3D-C/SiC 复合材料的拉伸蠕变损伤及蠕变机理．材料工程，2004 (4)：34 ~ 36

37 陈昌明．LaB6-ZrB_2 共晶自生复合材料的组织及性能：[博士学位论文]．西安：西北工业大学材料系，1997

38 罗学涛．自韧 Si_3N_4 的显微结构控制及其性能研究：[博

士学位论文]. 西安: 西北工业大学材料系, 1996

39 张波. BAS玻璃陶瓷基体及复合材料制备及性能: [博士学位论文]. 西安: 西北工业大学材料系, 1996

40 尹洪峰. LPCVI-C/SiC复合材料结构及性能的研究: [博士学位论文]. 西安: 西北工业大学材料系, 2000

41 Besmann T M, Sheldon B W, Lowden R A. Vapor-phase fabrication and properties of continuous filament ceramic composites. Science, 1991, 253: 1104 ~ 1109

42 Evans A G. Perspective on the development of high-toughness ceramics. J Am Ceram Soc, 1990, 73 (2): 187 ~ 206

43 Chou T S. Microstructural design of fiber composites. Cambridge University Press, 1992

44 Tressler E R. Recent developments in fiber and interphases for high temperature ceramic matrix composites. Composites, 1999, A30: 429 ~ 437

45 吴建光, 李建保, 黄勇. 晶须增韧陶瓷基复合材料的设计要点与复合技术. 硅酸盐学报, 1990, 18 (1): 72 ~ 78

46 Gadkaree K P. Whisker reinforcement of glass-ceramics. J. Mater. Sci., 1991, 26 (9): 4845 ~ 4854

47 Huang Y, Wang C A, Chen J, et al. Effects of interfacial phase composition and structure on elevated temperature properties of SiC (w) /Si_3N_4 composites. In: Yan D S, Fu X R, Shi S X, eds. Proceeding of the 5th International sympsoiumon ceramic materials and component of Engine. Singapore: World Scientific, 1995. 308 ~ 311

48 Rossignol F, Goursat P, Besson J L, et al. Microstructure and mechanical behavior of self-reinforced Si_3N_4 and Si_3N_4-SiC whisker composites. J Euro Ceram Soc, 1994, 13 (4): 299 ~ 312

49 Zhu S, Mizuno M, Nagano Y, et al. Stress rupture in tension and flexure of a SiC whisker-reinforced silicon nitride composite at elevated temperatures. J Am Ceram Soc, 1996, 79 (10): 2789 ~ 2791

50 张宗涛. 晶须补强TZP复合材料界面设计、控制与力学性能: [博士学位论文]. 北京: 清华大学材料系, 1992

51 乐恢榕. SiC (w) /Si_3N_4 复合材料界面调控与力学性能的研究: [博士学位论文]. 北京: 清华大学材料系, 1993

52 汪长安. SiC晶须增韧 Si_3N_4 陶瓷基复合材料的研究: [博士学位论文]. 北京: 清华大学材料系, 1997

53 Homeny J, Vaughn W L, Ferber M K. Silicon carbide whisker/alumina matrix composites: effect of whisker surface treatment on fracture toughness. J Am Ceram Soc, 1990, 73 (2): 394 ~ 402

54 Becher P F. Recent advances in whisker-reinforced ceramics. Ann Rev Mater Sci, 1990, 20: 179 ~ 195

55 Mitomo M, Saito S I, Matsuda T, et al. Sintering anisotropy in slip-cast SiC-whisker/Si_3N_4 powder compacts. J Mater Sci, 1993, 28: 5548 ~ 5553

56 Sacks M D, Scheiffele G W, Staab G A. Fabrication of textured silicon carbide via seeded anisotropic grain growth. J Am Ceram Soc, 1996, 79 (6): 1611 ~ 1616

57 Matsui T, Komora O, Miyake M. The effects of surface coating and orienting of whiskers on mechanical properties of SiC (w) / Si_3N_4. J Ceram Soc Jpn, 1991, 99 (11): 1103 ~ 1109

58 Muscat D, Pugh M D, Drew R A L, et al. Microstructure of an extruded β-silicon nitride whisker-reinforced silicon nitride composite. J Am Ceram Soc, 1992, 75 (10): 2713 ~ 2718

59 Akatsu T, Tanabe Y, Matsuo Y, et al. Mechanical properties of uni-directionally oriented SiC-whisker/Al_2O_3 composite. J Ceram Soc Jpn, 1992, 100 (11): 1297 ~ 1303

60 Goto Y, Tsuge A. Mechanical properties of unidirectionally oriented SiC-whisker-reinforced Si_3N_4 fabricated by extrusion and hot-pressing. J Am Ceram Soc, 1993, 76 (6): 1420 ~ 1424

61 Wang C A, Huang Y, Xie Z P. Complex Impedance Analysis on Orientation Effect of Whiskers in Oriented SiC (w) /Si_3N_4 Composites J Am Ceram Soc, 2000, 83 (11): 2689 ~ 2692

62 Wang, Huang, Zhai H X. The Effect of Whisker Orientation in SiC Whisker-Reinforced Si_3N_4 Ceramic Matrix Composites. J Euro Ceram Soc, 1999, 19 (10): 1903 ~ 1909

63 Wang C A, Huang Y, Zhipeng X. Improved Resistance to Damage of SiC Whisker-Reinforced Si_3N_4 Matrix Composites by Whisker-Oriented Alignment. J Am Ceram Soc, 2001, 84 (1) 161 ~ 164

64 Baskaran S, Nunn S D, PoPovic D. Fibrous monolithic ceramics: Ⅰ fabrication, microstructure and indentation behavior, J Am Ceram Soc, 1993, 76 (9): 2217 ~ 2224

65 Baskaran S, Halloran J W. Fibrous monolithic ceramics: Ⅱ flexural strength and fracture behavior of the SiC/graphite system. J Am Ceram Soc, 1993, 76 (9): 2225 ~ 2232

66 Huang Y and Wang C A. Preparation and Properties of Fibrous Monolithic Ceramics by In-Situ Synthesising, Proceedings of the 1st China International Conference on High-Performance Ceramics (CICC1), Edited by D. S. Yan and Z. D. Guan, Tsinghua University Press, 1999. 76 ~ 80.

67 郭海. 高韧性 Si_3N_4 基复合材料的结构设计与制备: [博士学位论文]. 北京: 清华大学材料系, 1998

68 李淑琴. Si_3N_4/BN纤维独石陶瓷仿生结构设计及高温性能的研究: [博士学位论文]. 北京: 清华大学材料系, 2002

69 Clegg W J, Kendall K, Alford N M. A simple way to make tough ceramics, Nature, 1990, 347 (10): 445 ~ 447

70 Liu H, Hsu M S. Fracture behavior of multilayer silicon nitride/boron nitride ceramic. J Am Ceram Soc, 1996, 79 (9): 2452 ~ 2457

71 Huang Y, Hao H Y, Chen Y L. Design and preparation of silicon nitride composite with high fracture toughness and nacre structure. Acta Metall Sinica, 1996, 9 (6): 479 ~ 484

72 蔡胜友. Si_3N_4 基层状陶瓷的仿生结构设计、制备与力学性能: [博士学位论文]. 北京: 清华大学材料系, 1998

73 Cox B N, Marshall D B. Crack initiation in fiber-reinforced brittle laminates. J Am Ceram Soc, 1996, 79 (5): 1181 ~ 1188

74 Harmer M P, Chan H M, Miller G A. Unique opportunities for microstructural engineering with duplex and laminar ceramic composites. J Am Ceram Soc, 1992, 75 (7): 1715 ~ 1728

75 Marshall D B, Ratto J J, Lange F F. Enhanced fracture toughness in layered microcomposites of Ce-ZrO2 and Al_2O_3. J Am Ceram Soc, 1991, 74 (12): 2979 ~ 2981

76 Phillipps A J, Clegg W J, Clyne T W. The correlation of interfacial and macroscopic toughness in SiC laminates. Composites, 1993, 24 (2): 166 ~ 176

77 Chen Z, Mecholsky J J. Control of strength and toughness of ceramic/metal laminates using interface design. J Mater Res, 1993, 8 (9): 2262 ~ 2269

78 Wang C A, Huang Y, et al. Control of Composition and Structure in Laminated Si_3N_4/BN Composites. J Am Ceram Soc, 2002, 85 (10) 2452 ~ 2461

79 Phillipps A J, Clegg W J, Clyne T W. Fracture behavior of ceramic laminates in bending Ⅰ, modeling of crack propagation. Acta Metall Mater, 1993, 41 (3): 805 ~ 817

80 Phillipps A J, Clegg W J, Clyne T W. Fracture behavior of ceramic laminates in bending Ⅱ, comparison of modeling with experimental data. Acta Metall Mater, 1993, 41 (3): 819 ~ 827

第11篇

碳基复合材料

主 编 张立同 李贺军

编 写 张守阳 李爱军 李贺军 陈 强
史小红 黄剑锋 胡志彪 张立同

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会

碳/碳复合材料（简称C/C复合材料）是以碳纤维增强碳基体的复合材料，该材料源于一次意外的发现。1958年美国CHANCE VOUGHT航空公司的研究人员在测定碳/酚醛复合材料中碳纤维含量时，由于实验过程中操作失误，酚醛基体没有被氧化，却被热解成了碳基体，这种意外得到的复合材料具有特殊的结构与性能。因此，在复合材料家族中又增加了一个新成员——C/C复合材料。

C/C复合材料技术在最初十年间发展很慢，到20世纪60年代末期，才开始发展成为工程材料中新的一员，自70年代，在美国和欧洲得到很大发展，推出了碳纤维多向编织技术、高压液相浸渍工艺及化学气相渗积法（CVI），有效地得到高密度的C/C复合材料，为其制造、批量生产和应用开辟了广阔的前景。80年代以来，C/C复合材料的研究极为活跃，前苏联、日本等国也都进入这一先进领域，在提高性能、快速致密化工艺研究及扩大应用等方面取得很大进展，C/C复合材料已成为21世纪的关键新材料之一。

C/C复合材料不仅具有其他复合材料的优点，同时又有很多独到特点。①其整个体系均由碳元素构成，由于碳原子彼此间具有极强的亲合力，使C/C复合材料无论在低温或高温下，都有很好的稳定性。同时，碳材料高熔点的本质属性，赋予了该材料优异的耐热性，可以经受住2 000℃左右的高温，是目前在惰性气氛中高温力学性能最好的材料。更重要的是这种材料随着温度的升高其强度不降低，甚至比室温时还高，这是其他结构材料所无法比拟的。②密度小（小于2.0 g/cm³），仅为镍基高温合金的1/4，陶瓷材料的1/2。③抗烧蚀性能良好，烧蚀均匀，可以承受高于3 000℃的高温，运用于短时间烧蚀的环境中，如航天工业使用的火箭发动机喷管、喉衬等，具有无与伦比的优越性。④耐摩擦磨损性能优异，其摩擦系数小、性能稳定，是各种耐磨和磨擦部件的最佳候选材料。鉴于这些特点，C/C复合材料在航空、航天、核能及许多民用工业领域受到极大注目，近十几年来得以迅速发展和广泛应用。

第1章　C/C复合材料的制备技术

C/C复合材料的制备技术分为两个步骤：预制体准备和预制体致密化，前面一个步骤是制备碳纤维预制体，后面一个步骤是在预制体的孔隙内填充基体碳从而制得C/C复合材料。可以用作C/C复合材料预制体的材料主要有：单向碳纤维束、两向碳布、各种碳毡、各种碳纤维编织体等材料。将基体碳填充到预制体孔隙内的方法主要有两种：液相浸渍炭化法和化学气相渗积（CVI）法，按照使用的前驱体的不同，液相浸渍炭化法又分为两种：树脂浸渍炭化法和沥青浸渍炭化法。

1　液相浸渍炭化法

液相浸渍炭化工艺是制造石墨材料的传统工艺，目前已成为制造C/C复合材料的一种主要工艺。液相浸渍炭化法的工艺流程如图11.1-1所示，主要靠多次浸渍、炭化和石墨化来达到预定密度。按基体前驱体种类的不同可分为树脂浸渍炭化工艺和沥青浸渍炭化工艺，按浸渍压力可分为常压工艺（0.1 MPa）、高压工艺（一般为几十兆帕）和超高压工艺（100 MPa以上）。

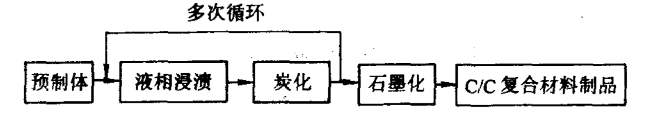


图11.1-1　液相浸渍工艺流程图

1.1　树脂浸渍炭化法

液相浸渍工艺中浸渍用树脂前驱体需精心选择，适于制备C/C复合材料基体的树脂前驱体需要满足以下条件：

1）黏度适宜、流变性好、易于浸渍，可以使树脂充分浸渍到预制体孔隙内部；

2）炭化后有较高的残炭率，以提高浸渍效率，获得高密度制件；

3）浸渍、固化及炭化过程中的体积收缩尽可能小，以减少对纤维的损伤。

制备C/C复合材料常用的热塑性树脂有聚醚醚酮（PEEK）和聚醚酰亚胺（PEI），采用这种树脂为基体碳前驱体，可有效减少浸渍次数，但需要在固化过程中施压以提高浸渍效率。

工业上制备树脂基C/C复合材料大量使用的是热固性树脂，如酚醛树脂、环氧树脂、呋喃树脂、糠酮树脂、炔类树脂、聚酰亚胺等。大多数热固性树脂在较低温度下聚合形成高度交联、热固性、不熔的玻璃态固体，炭化后形成的树脂炭很难石墨化。但在高温高压作用下，树脂碳也会出现应力石墨化现象。

树脂浸渍炭化法的工艺流程是：将预制体放入浸渍罐中，在真空状态下用树脂浸没预制体，再充气加压使树脂浸透预制体，然后在氮气或氩气保护下进行炭化。在炭化过程中，树脂热解，形成炭残留物，发生重量损失和尺寸变化，同时在样品中将留下孔隙。这样，需要再进行重复的树脂浸渍和炭化，以减少孔隙，达到致密的目的。研究比较多的几种树脂有：

酚醛树脂，用于制备C/C复合材料基体前驱体的第一代热固性树脂主要是酚醛树脂，酚醛树脂的残炭率较高，约为57%～65%，一些新问世的改性酚醛树脂（如含氰酸酯的酚醛树脂，苯并恶嗪树脂，丙炔基醚化酚醛树脂等）的残炭率可达到70%以上。

炔类树脂，在国外这类树脂已经成功地应用于C/C复合材料的制备。目前国内也开展了这方面的研究工作，主要涉及聚芳乙炔（PAA）、丙炔基取代环戊二烯树脂（PCP），聚芳乙炔是高度交联的芳香族聚合物，具有易加工、炭化收缩率低和高残炭率的优点（800℃，80%～90%），20世纪90年代中期，美国研制了丙炔基取代环戊二烯树脂，具有原料易得、合成工艺简便、树脂黏度低和残炭率高（可达95%）等优点，故很有发展潜力。

其他树脂，如呋喃树脂多作为C/C复合材料的重复浸渍树脂，800℃下残炭率约为58%，采用邻苯二甲腈合成的酞菁树脂在800℃下的残炭率可以达到93%以上，也是一种很有发展前途的树脂前驱体。

1.2　沥青浸渍炭化法

沥青浸渍炭化工艺的过程可用图11.1-2来表示。其中，真空压力浸渍和炭化是最关键的两个步骤，在浸渍的过程中，抽真空和施加压力都是为了使预制体更加充分地浸渍沥青。

（1）沥青炭化机理

沥青的炭化过程大致包括下面几个反应历程：

1）C—H和C—C键断裂形成具有化学活性的自由基；

2）分子的重排；

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

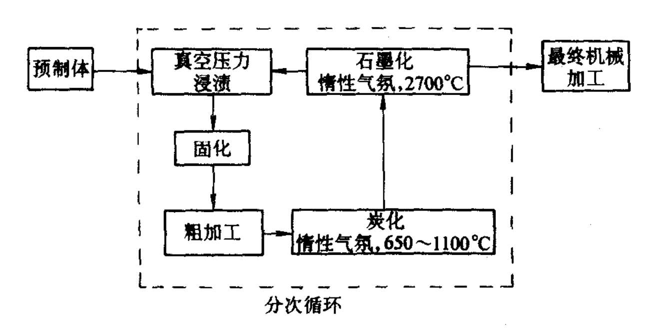


图 11.1-2　沥青基 C/C 复合材料制备工艺简图

3）热聚合；

4）芳香环的稠化；

5）侧链和氢的脱除。

上述的几个反应过程并不是孤立存在的，在沥青炭化过程中的任意时刻，这些反应往往交叉进行、同时发生。沥青内部含有许多小芳烃分子，在沥青受热过程中，芳烃很容易失去 H 原子或基团而成为自由基。芳香烃分子的键断裂时，主要有两种自由基生成：σ 基和 π 基。σ 基是由芳香 C—H 键断裂所产生的，这个反应过程所需要的能量比较高，其离解能为 420 kJ/mol，因此，σ 基非常不稳定。与 σ 基相比，π 基要稳定一些，它们是由甲基 C—H 键断裂形成，离解能也比 σ 基小得多，约为 325 kJ/mol。自由基一般具有比较高的化学活性，互相之间容易聚合而成为更大的分子，并且温度越高，自由基的浓度也就越高，则化学反应的速度也就越快，直到形成半焦为止。因此，自由基的产生是沥青炭化的基础和必经过程，自由基历程与煤沥青炭化具有密切的联系。实际上，在炭化的整个过程中，始终伴随着自由基的动态变化过程。根据自由基浓度的变化规律，煤沥青的整个炭化过程可分为三个阶段：

第一阶段（室温～300℃）：在此温度区间，煤沥青主要脱除水分和低分子化合物，不稳定轻组分缓慢挥发，即 γ 组分挥发较多，此时分子的分解反应很少，自由基浓度的含量也很低，约为 8%～12%。伴随着挥发物逸出，煤沥青分子侧链 C—C 键缓慢断裂，均裂生成各种结构的 σ 自由基，它们极不稳定，很快发生自由基聚合反应生成各种聚合物，所以这时 QI 的含量（α 成分）会有所增加，同时一部分未配对电子经芳环平面分子共轭离域，形成比较稳定的 π 自由基。这一阶段反应的活化能为 42～71 kJ/mol。

第二阶段（300～550℃）：此阶段的反应比较复杂、激烈，沥青内部成分的变化也比较大，是沥青热解的主要过程。300℃以后煤沥青热分解速度加快，随着温度提高，挥发物大量排出，约在 350℃失重速率达到最大值，剧烈的热分解导致不稳定化学键不断断裂，产生大量自由基（其中大多数为不稳定的 σ 自由基）。这样一方面低分子化合物大量逸出，同时残留产物脱氢缩聚，炭化产物的 QI 含量（α 组分）增加较快，稠环芳烃分子不断长大，自由基浓度逐渐增加。在 350～450℃温度范围内，沥青的变化将经历中间相小球体形成阶段，自由基分子发生一定程度的聚合反应，稠环芳烃平面分子逐渐长大，并借助范德华力互相重叠堆砌，炭化产物的 QI 含量也有较大提高，微晶尺寸将明显增加，稳定自由基的浓度将会有所减少。450℃以后微晶发生合并，导致微晶尺寸迅速增大，分子结构进行重排。由于此时处在晶体变形阶段，所以晶体的规整性会有所下降，表现在晶体参数 d_{002} 有所增加。约在 500℃煤沥青热解出现放热效应，脱氢缩聚反应最为显著，稳定自由基浓度不断增加。在 β 组分提高到一定限度的同时，α 组分含量急剧增加，然后无论是 β 组分含量，还是 γ 组分含量都有下降。此时半焦已经开始形成，α 组分的含量将会高达 90%。裂解反应的活化能为 335～785 kJ/mol。

第三阶段（550℃以后）：随着温度的升高，自由基分子的再聚合导致缩合稠环芳烃平面分子增长，氢和甲基逐渐脱除，微晶尺寸不断增大（图 11.1-3 所示），在此过程中自由基的浓度也迅速降低，温度达到 1 000℃时形成稳定的焦炭结构，实际上这时得到的炭是一种乱层结构。在 600℃时，已经形成比较稳定的半焦结构，但这时其内部还含有不少非 C 成分，如 O、H 等，随着温度升高，它们将从晶粒内部以气体形式逸出，使层面之间结合更为紧密，d_{002} 继续减小。

沥青的热解过程可以用图 11.1-3 来说明，由开始的小芳烃分子最后转变成三维有序的石墨结构。这只是一种理想化的模型，实际的反应过程要复杂得多。这是因为沥青分子的种类非常多，不仅同类分子之间会发生聚合，而且绝大多数聚合是发生在异类分子之间，聚合的方式也是千差万别。Lewis 教授对蒽的反应产物进行的研究发现，仅仅由于聚合位置的不同，两个蒽分子之间的结合产物就有 11 种之多（图 11.1-4）。可能出现的结构数量随着相对分子质量的增大会成级数地增加。随着温度的升高和时间的延续，稠化反应只是很缓慢地进行着，这是由于中间所生成的聚合物中，只有一部分物质的结构适合稠化（如图 11.1-4 中⑦、⑧、⑨、⑩、⑪），它们能生成比较稳定的稠环系统。这种稠环系统经进一步聚合，并经过脱 H 后，就成为石墨层状的物质。在图 11.1-4 的产物中，①、④、⑤、⑥则很难进行稠化，它们的炭化产物更倾向于形成互相交织的玻璃炭结构（各向同性结构）。因此，要完全弄清楚沥青内部每个分子间精确的反应历程是相当困难的，只能对具体条件下的反应规律作一探索和概括。

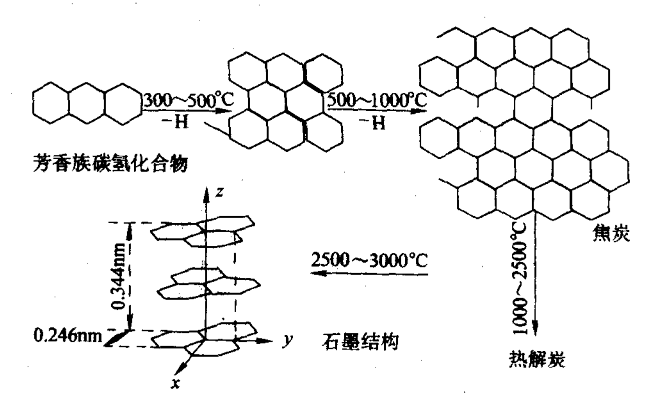


图 11.1-3　沥青的热解过程示意图

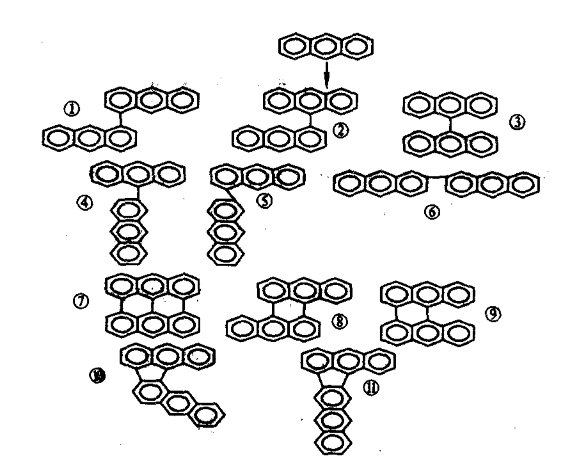


图 11.1-4　蒽热解过程中可能存在的二聚物类型

（2）中间相的生成过程

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

1）中间相的形成　沥青液相状态炭化，常常在低于500℃的条件下进行。一方面热解生成低分子化合物，另一方面在液相中发生芳构化和缩聚反应。随着温度升高，将促进有机化合物的缩聚，使系统的黏度不断增加，直至全部变成固态。在这个转变过程中，出现一种以缩合稠环芳香族结构为主体的液晶状态，这种液晶状的物质通常称之为中间相（mesophase）。也就是说，液晶系统出现在固体炭晶体发生之前。中间相的形成，使缩合炭网的层状堆积有序化，最终形成三维有序结构的易石墨化炭。但是，如果相同的液相反应有添加剂，如氧气、氯气、硫等，将会在形成中间相物质之前进行剧烈的氧化反应和交联反应，就会不经过中间相而成为无定形固态，形成难石墨化炭。所以研究中间相的形成、性质对碳素材料具有十分重要的意义。

中间相小球体是一种向列液晶，因此它具有向列液晶大部分的特性：①组成小球体的分子是平面，它的边沿带有不同长度的脂肪侧链，这种分子具有偶极矩；②小球体有可塑性，能互相合并成较大的球；③高度的光学各相异性，在偏光显微镜下可观察到各相异性的条纹；④在磁场内，它的层面能沿磁力线定向，具有导磁的各向异性；⑤小球体的平面状分子能沿其接触的固体表面平行排列；⑥在中间相形成的初期，小球体的出现和消失具有可逆性（如果滞留时间足够长，初始向列相液晶的组分分子之间就可能发生化学成键作用，使炭质中间相失去可逆效应）。

中间相的形成需要满足两方面的条件：①平面芳烃分子尺寸足够大，保证分子间较强的相互作用力；②反应体系维持在一个合适的黏度范围，保证分子能够自由移动，这是中间相形成的外部条件。两个条件缺一不可。

中间相的形成过程为：沥青在惰性气氛下加热时，在350℃以上，它们的各组分的分子将发生分解和聚合反应（自由基的生成与合并）。随着温度的升高，在400～430℃左右的温度范围保温一段时间后，聚合的稠环芳烃的相对分子质量达到1 000～1 500而形成环数为几个到二十几个的稠环芳烃时，它们凭借分子热运动而相互接近。分子间由范德华力和分子间偶极矩而产生的分子力作用而平行叠合，为使这种叠层分子形成的新相稳定，在表面张力作用下形成圆球。以动力学数据为依据，生成中间相的反应历程可表示如下：

① 自由基的生成

$$A-B \longrightarrow A^{\cdot}+B^{\cdot}$$

② 自由基的合并

$$A^{\cdot}+A^{\cdot} \longrightarrow AA,\quad B^{\cdot}+B^{\cdot} \longrightarrow BB$$

③ 分子聚集

AA ⟶ AA 的聚集态

④ 分子的堆叠

聚集态 AA ⟶ 堆叠的 AA（即中间相）

这是一种均相成核的过程，所形成的小球不溶于喹啉（QI）。它们在持续保温或缓慢升温的条件下，会逐渐融并长大，当其直径达到100 μm以上时，可以用偏光显微镜观察到它们的形态，其内部结构如图11.1-5所示，小球中的层片相当于中间相小球中的网状炭层面，小球中平面状分子的堆积形式大致取与赤道相平行的方向，从而形成地球仪模型，当层面延伸到接近球面时，层面弯曲而与球表面垂直。

2）中间相的炭化　在形成中间相之后的炭化过程中，由于温度逐渐上升，系统的流动性不断增加，分子的活动能力增强，这就促进了分子间的结合。小球体生成后，不断从周围各向同性的流体物质中吸收新的稠环物质而长大，液相中稠环分子插入或连接于边缘的层片上，同时，最初位于球体表面的分子经过转动变成内部位置的层片。影响球体成核和生长速度的主要因素是温度和时间。一般说来，炭化速率越低，生成的小球数量越少，生长速度越大，容易长成大的中间相球体。当小球体不断长大，互相靠拢时产生融并。小球长大到一定程度，然后解体，直至最后形成固体的半焦物质。

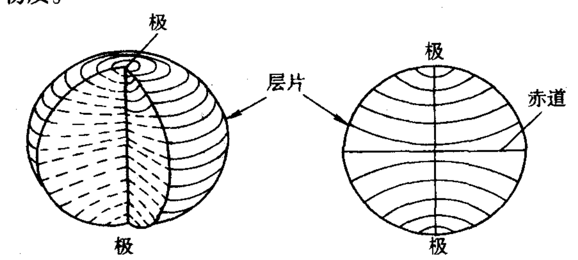


图11.1-5　中间相小球的内部结构

1.3　常用的浸渍炭化法

（1）常压浸渍炭化法

这是一种广泛使用的方法，就是将碳纤维做成的预制体放入液态沥青中，在负压条件下，借助于沥青与碳纤维的物理吸附作用，液态沥青浸入预制体内部的孔隙中，然后在常压的惰性气氛下，对沥青进行炭化，最后形成C/C复合材料。一般情况下，需要经过多次反复才能达到可以接受的密度。

常压炭化工艺如图11.1-6所示。为防止沥青在高温下发生氧化，炭化反应在N_2保护下进行。炭化工艺的关键是升温速度不能太快，否则沥青的剧烈反应不但会使浸入试样孔隙中的沥青发生过多的倒流，降低致密效率，而且沥青中的许多成分来不及反应就挥发出去，造成残炭率的下降。

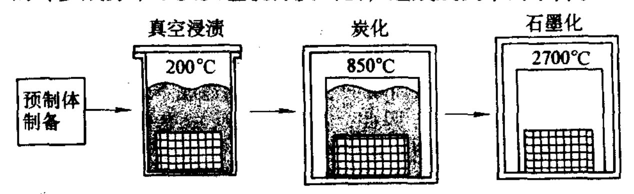


图11.1-6　常压浸渍炭化工艺过程示意图

由于浸入试样孔隙中的液态沥青在高温处理时不可避免地存在倒流，并且沥青经过炭化后将发生体积收缩，所以经过一次浸渍－炭化工序后，试样表面还存在许多开气孔，影响制件的密度，因此这种工序需要重复多次，有时还需要进行以打开气孔为目的的高温处理。随着循环次数的增多，开气孔所占体积越来越小，浸渍效果也逐渐降低，经试验研究表明，以4～5次为宜。典型的常压炭化浸渍工艺中的预制体密度变化曲线如图11.1-7所示。从图11.1-7中可以看出，密度增加速率随循环次数的增加而降低，前两次循环是影响最终密度的关键步骤。经过四次循环后密度变化已经很少。

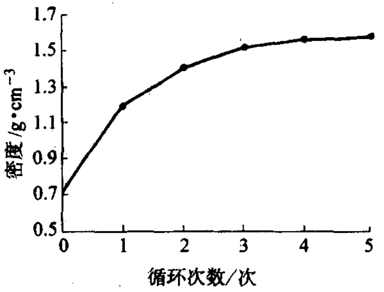


图11.1-7　沥青常压浸渍炭化密度变化图

常压工艺的优点是工艺简单，操作方便。缺点是沥青在常压下炭化时，残炭率比较低（一般为50%左右），再者，热解产生的气体会将真空条件下浸入孔隙中的沥青排出，降

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

低致密效率，这两方面的结果都导致C/C复合材料致密效率的降低。这种工艺得到的制件密度一般在1.60 g/cm^{3}以下。为了解决此难题，许多学者进行了试验研究，并提出了沥青预处理的几种措施。

第一种措施是在沥青中加入炭黑，其作用是抑制中间相沥青炭化时体积的膨胀，降低沥青热解开始温度，相当于扩大了沥青热解时的温度范围，从而避免了沥青在较窄温度范围内剧烈热解和大量气体排出而导致的中间相沥青的急剧膨胀，使热解气体很缓慢地从正在固化的沥青中释放出来。实际上，炭黑的加入能够提高沥青残炭率，而对沥青在低温（<400℃）时的流动性能的影响并不大。这种方法的缺点是，炭黑有可能妨碍中间相小球的合并，出现细镶嵌组织或各向同性组织，从而降低基体的石墨化性能。

第二种措施是对沥青进行预氧化处理，所用的氧化剂有氧气、碘等。氧化的目的与加入炭黑相似，都是阻止中间相沥青炭化体积的膨胀，提高残炭率等。J.L.White曾在二维沥青基C/C复合材料制备工艺中对中间相沥青进行预氧化处理，明显抑制了试验件的膨胀。中间相沥青炭化时产生体积膨胀是由于中间相的黏度较大，制件内部沥青热解时产生的气体无法排出，从而使内部气孔越来越大，造成制件膨胀。中间相沥青经过预氧化，会转化为具有部分层状结构的交联聚合物。交联的结果直接导致玻璃转化温度的提高，从而也就间接地提高了残炭率（可达90%）。这时，挥发性的芳香物质减少，主要反应产物是CO_2、CO，与不处理相比，CH_2和H_2也极少。通过碘预处理后发现，残炭率由73%提高到93%，炭化后基体组织由流线型变为镶嵌型。

（2）高压浸渍炭化法

常压工艺残炭率较低，虽然经过各种处理措施后有所提高，但这些改进工艺仍停留于实验室阶段，工艺不稳定，操作困难，周期长，从而增加了材料的制造成本，并且这种工艺效果还不太稳定，因此，高压工艺应用更普遍。在高压下，沥青的残炭率能达到90%以上。

高压浸渍炭化工艺与常压浸渍炭化工艺相比，不同之处在于，整个炭化反应系统是在一个密闭的、高压环境中进行的。在工业生产中，通常采用热等静压机来完成。这种设备工作时的高压是由复杂的气体加压系统来实现的。

在很多高压浸渍炭化工艺中，经常是将高压炭化与常压炭化相结合使用，炭化过程分为两步：高压炭化和常压炭化。典型的高压炭化操作规程如图11.1-8所示。

室温 —自由升温→ 200℃保温 —控制升温速率/施加压力→ 350℃ —控制升温速率/施加压力→ 600℃保温 → 关炉冷却 取出制件

图11.1-8 高压浸渍炭化工艺简图

以上的操作规程是根据沥青的化学组成、物理特性及炭化特点而定。在100℃之前，沥青中的低分子还很少挥发，所以可以采取自由升温方式。超过100℃以后，逐渐有低分子的挥发，需慢速加热。高压炭化过程中，何时施加炭化压力是一个关键技术问题，需要选择合适的温度范围。如果选择的温度太低，液态沥青的黏度较大，不利于沥青在高压下向制件孔隙内的浸入；如果选择的温度过高，由于低分子的挥发，原先浸入孔隙中的沥青将出现倒流现象，并且由于沥青的化学变化，黏度已有所升高，此时即使加压也不易使流出的液态沥青重新浸入制件中。施压时的温度点选择在沥青软化点的1.5~2.0倍为比较合适。350℃以后，沥青的化学反应进入剧烈阶段，而沥青内部中间相等各向异性物质的形成是一个缓慢过程，所以需要慢速加热，直到600℃形成沥青的半焦产物，保温一段时间以后，关炉冷却，降至室温后，打开容器，取出制件。此时沥青炭基体中的非C元素，如H、O、N等还比较多，需要进一步高温处理，以除去这些非C原子，因此后续采用常压炭化的方式。以上工序重复数次，就可以满足密度要求。

在高压工艺中，为了得到高密度、高性能的C/C复合材料制件，存在的关键技术问题是：

1）温度控制，这包括升温、降温及保温点的确定与升、降温速率的选择。

2）压力控制，这与HIP设备及所用浸渍剂有关，且应与温度曲线相匹配。

3）浸渍剂沥青种类的选择。

（3）热等静压（HIP）工艺

热等静压（HIP）又称为热等静成形，它是使材料在加热过程中经受各向均衡的气体压力，在高温高压同时作用下使材料致密化的工艺。1955年在美国研制成功，当时的目的是粘结核燃料元件。20世纪60年代是HIP技术研究工作非常活跃的年代，铍是第一种用HIP工艺成形的结构材料。70年代是HIP技术走向工业化应用的阶段。1975年美国Howmet公司首先建立了精密件HIP处理的工业生产线。HIP设备实现了大型化，采用了石墨发热体使工作温度提高到1 700~2 000℃。80年代则是这项技术高速发展，日趋成熟的阶段。

HIP工艺的优点主要有：①在成形方面保持了冷等静压的长处，可以压制密度和性能均匀的复杂形状产品。②能制备形状及尺寸精密的产品，将材料利用率由原来的10%~20%提高到50%，使生产成本降低。③能获得接近理论密度的产品。一般生产工艺所得的制品中仍存在0.05%~0.20%的孔隙度；而经HIP处理的制品使残留孔隙度降低到0.000 1%~0%。④使材料具有精细的组织和优良的各向同性性能。⑤开辟了材料加工处理的新方法，如消除铸件中的缩孔、气孔等缺陷，改善铸件的性能，修复疲劳蠕变损伤的零件，连结同质材料和异质材料等。

HIP技术的局限性是设备投资高，工艺周期长，包套技术较复杂等 。

采用热等静压浸渍炭化（HIPIC）工艺制备C/C复合材料时，其工艺流程如图11.1-9所示。高压浸渍炭化工艺（HIPIC）多用于制造大尺寸的块状、平板或厚壁轴对称形状的多向C/C。一个典型的例子是用高压浸渍炭化工艺制造尺寸约为150 mm×150 mm×300 mm的正交三向织物结构C/C（用来加工大型导弹鼻锥帽）和整体编织C/C喉衬及喷管结构（用于固体火箭发动机）。首先把纤维织物采用真空－压力浸渍方法浸渍沥青，并在常压下炭化，加工之后取出已硬化的制品，把它放入一个薄壁不锈钢容器（称作包套）中，周围填充好沥青，并把包套抽真空焊封起来。然后将包套放入热等静压机中，慢慢加热，最高温度到650~700℃，同时加压7~100 MPa。

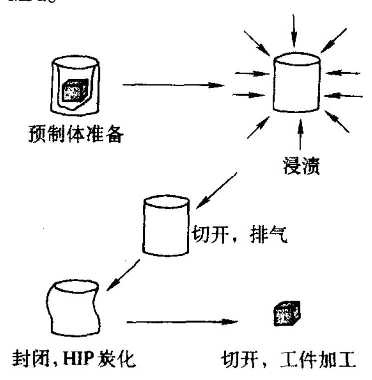


图11.1-9 HIPIC工艺过程示意图

经过高压浸渍炭化之后把包套解剖，取出制品进行粗加工去除表层。接着在氩气保护在2 500~2 700℃进行石墨化处理。至此，完成了一个高压浸渍炭化循环。这样的循环需

要重复进行4～5次，可达到1.9～2.0 g/cm³ 的密度。高压浸渍炭化工艺形成容易石墨化的沥青炭，这类炭当热处理到2 400～2 600℃时能形成基体结构高度完善的石墨片层。高压炭化工艺与常压炭化工艺相比，沥青的残炭率可以从50%提高到90%，高残炭率减少了工艺中制品破坏的危险并减少了致密化循环的次数，提高了生产率。为了获得高质量的 C/C 复合材料，需要严格按照工艺规范的规定进行工艺参数（如温度与压力）的控制，而沥青炭化过程非常缓慢，有时甚至要超过 1～2 天，才能保证完成一次浸渍－炭化循环。因此，为了保证 HIPIC 工艺过程的温度与压力控制，一般需采用计算机等现代控制技术来进行工艺参数控制。如需石墨化处理，则在每次浸渍－炭化工艺后，在氩气气氛下于2 500～2 700℃进行石墨化。

(4) 超高压浸渍炭化工艺

超高压浸渍炭化工艺是西北工业大学在高压浸渍炭化工艺基础上经过改进而研制的一种高效制备工艺，于 1995 年提出并实现了该专利技术。该工艺的特点是可以在普通压力机上实现，炭化压力达到100 MPa以上，可有效提高致密化效率、残炭率和制品密度，实现热等静压的效率，但工艺成本可以得到大幅度降低。

1.4　压力对炭化的影响

沥青在压力下的炭化与常压时的情况不同。压力对炭化的影响，宏观上表现为残炭率的提高（如图 11.1-10）、制件密度提高（如图 11.1-11）、基体孔隙率及孔径的减小（如图 11.1-12），微观上则表现为反应过程及微观组织结构的变化。压力的作用改变了沥青分子之间的反应过程，那么它也会改变沥青热解产物的内部分子结构。这种结构的改变主要表现在所生成的热解中间产物的层间距的变化上，图 11.1-13 为不同压力下沥青热解中间产物的层间距 d_{002} 变化情况。由图 11.1-13 可以看出，在沥青炭化的任何温度阶段，随着炭化压力的增加，都将使产物中网状平面的层间距减小。对于碳素材料，$d_{002}=0.344\ 0$ nm 作为判断其是乱层结构还是含有石墨结构的界限。图 11.1-13 表明，沥青在压力下的炭化过程中，热解产物内部出现了石墨微晶结构。但这种有序结构只是局限于很微小的范围内，微晶方位的排列也是杂乱的，所以对整体结构而言，它们属于一种乱层堆积结构。这种乱层结构的出现是沥青在低温热解阶段形成的，那时，中间相小球的形成速度超过了中间相小球的合并与生长速度，从而导致了这种局部有序而整体无序的乱层结构。

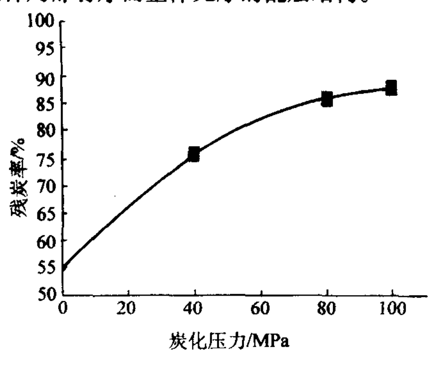


图 11.1-10　残炭率－炭化压力关系曲线

压力对沥青浸渍－炭化过程的影响，还表现在沥青黏度的变化上。沥青在压力状态下炭化，本来在常压下将挥发出去的低分子物质（CO、CH_4、C_2H_2 等），在高压下将滞留于整个系统内部，参与分子的聚合反应，另一方面，沥青热解过程中这些低分子的参与会降低反应体系的黏度，有利于大分子的移动、结合及中间相物质的形成。

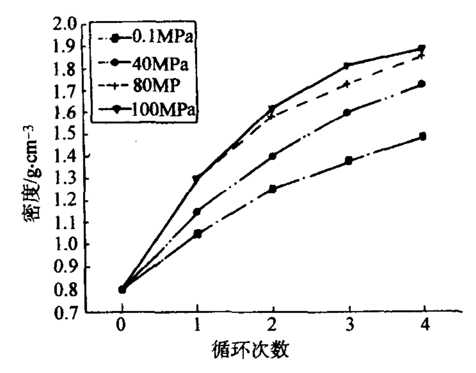


图 11.1-11　不同压力下密度随循环次数的变化关系曲线

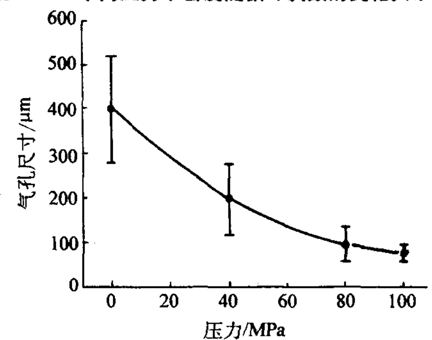


图 11.1-12　沥青在不同压力下炭化后孔洞尺寸变化情况

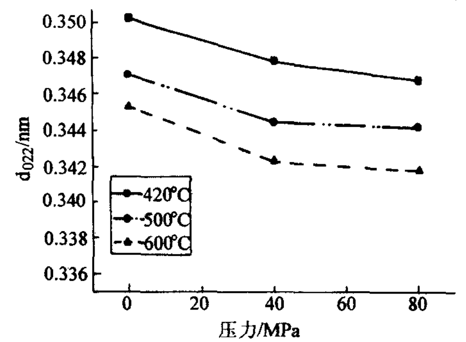


图 11.1-13　随着温度和压力的升高沥青热解产物层间距的变化曲线

2　化学气相渗积法（CVI）

化学气相渗积工艺（CVI）是化学气相沉积（CVD）的一种特殊形式，其本质是气－固表面多相化学反应。CVI 中预制体是多孔低密度材料，沉积主要发生于其内部纤维表面；而 CVD 是在衬底材料的外表面上直接沉积涂层。C/C 复合材料的 CVI 工艺是将具有特定形状的碳纤维预制体置于沉积炉中，气态的碳氢化合物通过扩散、流动等方式进入预制体内部，在一定温度下发生热解反应，生成热解炭并以涂层的形式沉积于纤维丝表面；随着沉积的持续进行，纤维表面的热解炭涂层越来越厚，纤维间的空隙越来越小，最终各涂层相互重叠，成为材料内的连续相，即碳基体。

对热解沉积过程可作如下描述：①通过扩散或流动传质，气体由多孔预制体表面向内部纤维表面渗积；②反应气体在纤维表面被吸附；③吸附物在纤维表面或表面附近发生化学反应，生成热解炭沉积于纤维表面；④副产物分子从纤维表面解吸；⑤气态副产物通过传质作用从预制体内排出。这些过程是依次发生的，最慢的一步控制着总的沉积速率。其中①⑤是气体传输步骤，表示气体分子在主气流和生长表面间的迁移，由这两步控制的沉积过程称为“传输控制”；②③④是与表面沉积反应相关的步骤，由这些步骤控制的速率称为“化学反应控制”。沉积温度较低时化学反应速率比气体传输速率小，沉积主要受化学反应控制；随温度的提

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

高，化学反应加速，气体传输逐渐成为总速率的制约因素。因此，高温时，沉积主要受气体传输控制。用 CVI 法制备C/C复合材料的目的是获取具有结构完整性和密度均匀性的制件。为实现这一点，就要协调好气体的输送和反应温度的关系，使制件不同的部位都能获得良好的沉积效果。由于整个致密化过程是在动态条件下进行的，很难用平衡态热力学描述，就目前而言工艺控制主要依赖于经验。

由于 CVI 中沉积反应与气体输送存在内在的竞争，沉积速率相对气体输送过快会产生严重的密度梯度，影响材料性能，而过慢则致密化所需时间过长。所以各种 CVI 工艺都在保证致密化均匀性的同时，尽快提高沉积速率。

CVI 致密化工艺的优点是工艺简单、基体性能好、增密的程度便于精确控制，所制备碳/碳复合材料的综合性能要好于液相浸渍法，通过改变 CVI 工艺参数，还可以得到不同结构、不同性能的 C/C 复合材料，且可与其他致密化工艺一起使用。缺点是制备周期太长，生产效率较低。

液相浸渍工艺中，前驱体在反复的炭化及石墨化过程中会发生显著的体积收缩，导致纤维损伤以及纤维/基体界面结合较差，大大影响材料的使用性能；而 CVI 工艺是将热解炭直接涂覆于纤维表面，避免了浸渍工艺中挥发物的排除、有机材料的收缩等问题，赋予 C/C 复合材料较好的综合性能。为提高 C/C 的致密化效率，提高材料性能，CVI 工艺也可与液相浸渍工艺混合使用。McAllister 等研究发现：经 CVI 辅助致密化后，酚醛基 C/C 的强度有了显著提高，主要原因是 CVI 辅助工艺对材料内的残余孔隙进行了填充，减少了材料内的应力集中。

目前已发展了多种 C/C 复合材料 CVI 致密化工艺。最为传统，也是目前应用最为广泛的是等温 CVI 工艺（ICVI），它具有设备简单、适用面广等优点，且对复杂形状制件可处理性强，并可实现多制品同时渗积。但 ICVI 工艺存在气体扩散传输与预制体渗积性方面的限制，为保证制件的密度均匀性，只能通过低温、低气体浓度来增进渗积作用，导致致密化周期很长（500～600 h 甚至上千小时），制件成本较高。

为提高气态前驱体的传输效率、增大基体的沉积速率、缩短 C/C 复合材料的致密化周期、提高制件密度的均匀性，多年来，各国研究人员对 ICVI 工艺进行了多方面改进。从控制气体传输模式与预制体温度特征两方面出发，主要发展了四种 CVI 工艺：等温压力梯度 CVI、热梯度 CVI、脉冲 CVI 及强制流动热梯度 CVI（FCVI）。

2.1　CVI 工艺方法

（1）等温 CVI（ICVI）工艺

按照沉积过程中使用的炉压的不同，ICVI 工艺分为正压 ICVI 工艺和负压 ICVI 工艺，两种工艺各有其优缺点，正压 ICVI 工艺的主要优点是可以获得较长的气体滞留时间和较高的气体浓度，致密化速率较高，缺点是难以制备出高密度制件，并且在沉积过程中容易产生炭黑，影响材料力学性能；负压 ICVI 工艺的缺点是致密化速率较低，但是负压 ICVI 工艺能够制备高密度的 C/C 复合材料，比正压 ICVI 工艺更容易实现批量生产，因而负压 ICVI 得到了更加广泛的应用，目前制备飞机刹车盘多数采用的就是负压 ICVI 工艺。通常所说的 ICVI 工艺一般也是指负压 ICVI 工艺。

ICVI 中整个预制体温度均一且预制体内无强制气体流动，气态前驱体的供给及副产物的排除都完全通过扩散作用。由于气体在预制体表面的输送状态远好于心部，使基体在表面优先沉积下来，导致过早地封闭孔洞，切断心部气体传输的通道，产生明显的密度不均匀性。为减缓这种结果，只能采用低温、低气体浓度，使得沉积速率缓慢。尽管这样，还是会产生较大的密度梯度。通常的处理方法是借助机加工除去表面结壳，或者高温石墨化处理打开封闭的孔隙，继续沉积，如此循环几次。这样导致致密化周期时间较长（几百到上千小时）。因为 ICVI 工艺稳定，特别适用于薄壁和形状不规则制件，采用大炉多制件同时沉积，并不失其经济性，所以目前商用 C/C 复合材料制品大多使用 ICVI 工艺。

2001 年，德国 Karlsruhe 大学 Htinger 研究组的报导开始改变人们对于 CVI 工艺尤其是常压 ICVI 工艺的看法，研究结果表明，前驱气体在预制体外表面的滞留时间对整个致密化过程有着重要影响。滞留时间较短时，气本能以较高的速度向预制体内部扩散，热解和沉积反应则发生在气体扩散的过程中，因而可以有效提高沉积速度，减弱表面结壳现象；当滞留时间较长时，已经热解的气体首先在预制体表层附近形成热解碳并沉积下来，从而阻塞气体向预制体内部扩散的通道，出现表面结壳现象。

在此理论的指导下，以甲烷为前驱气体，采用 ICVI 工艺沉积 120 h，制备的 C/C 复合材料密度可达 1.9 g/cm^3，且显微组织为粗糙层（RL），不需中间高温热处理开孔及机械加工去除表面结壳的工序，很有发展前景。

（2）脉冲 CVI

脉冲 CVI 是对 ICVI 的改进。主要特点是沉积室在前驱体气体压力与真空之间循环工作，迅速地将反应物传入或将产生的气体传出预制体。在致密化过程中，预制体在反应气体中暴露几秒之后抽真空，然后排气，抽真空，反复循环（如图 11.1-14）。抽真空过程利于反应副产物的排除，能减少制件的密度梯度。该工艺的缺点是对设备的要求很高，如果对反应废气不回收处理，浪费过大。这一技术至今还没有得到广泛的应用和研究。然而，一些模型计算表明，这一技术对提高致密化速率有重大意义。

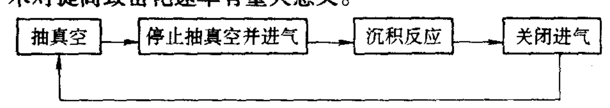


图 11.1-14　脉冲 CVI 工艺流程图

（3）热梯度 CVI 工艺

热梯度 CVI 工艺是在常压等温 CVI 工艺的基础上改变预制体的温度场，不改变其传质方式，气体仍是扩散传质。为了改变预制体温度场。使用了特定的加热和冷却手段，在预制体中形成显著的温度梯度。典型的热梯度 CVI 工艺装置如图 11.1-15 所示，气态前驱体首先经过预制体外围低温面，这时由于温度较低并不发生沉积；气体逐渐由低温区向高温区扩散，当气体到达高温区附近后，开始沉积；高温区的孔隙率随沉积的进行逐渐减小，热传导性随之增加，使原先温度较低的邻近区域受热并发生沉积，于是沉积区逐渐由高温面向低温面移动，最终完成整个预制体的致密化。由于预制体的致密化是层层推进的，可以有效地防止预制体表面结壳，且由于高温面可采用沉积温度上限，沉积速率较快，整个致密化过程时间较短，能得到较高密度。但由于存在较大的温度梯度，制件各部位形成的组织结构和微观形貌有一定差异，与 ICVI 工艺相比对设备要求较高。

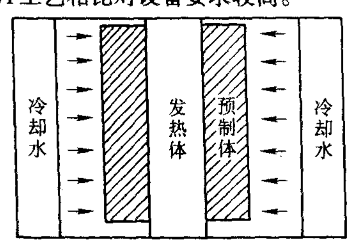


图 11.1-15　热梯度 CVI 工艺示意图

感应加热热梯度 CVI 是 Allied Signal Inc 开发出的快速致

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

密化专利技术。该技术装置如图 11.1-16 所示，预制体通过感应加热产生由内到外的热梯度，液态环戊烷通过加热以气体的形式进入反应室中，反应室抽真空，外壁通水冷却，尺寸为 10.8 cm（外径）×4.8 cm（内径）×3.0 cm（厚）的盘状预制体 26 h 内密度从 0.41 g/cm^3 升高到 1.541 g/cm^3，平均致密化速率可达 0.044g/（cm^3·h）。碳基体为粗糙层热解炭，密度为1.79 g/cm^3 的制件压缩强度可达 268 MPa。该技术沉积区温度较 ICVI 高出 200℃，致密化速率快，一次可处理多件，密度均匀性好，前驱体转换率高（20%～30%），仅产生微量焦油，无炭黑生成，但预制体形状、尺寸不同，则需用不同的感应器，并且预制体本身要有足够的导电性以感应电磁场。

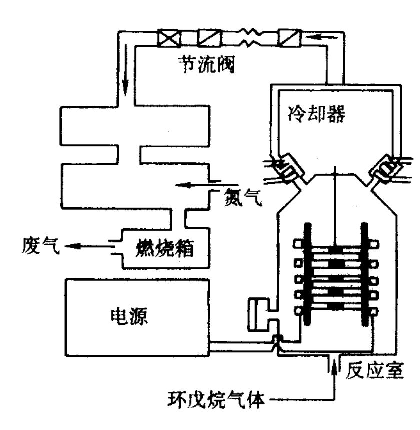


图 11.1-16 感应加热热梯度 CVI 工艺示意图

(4) 等温压力梯度 CVI 工艺

压力梯度 CVI 工艺是在等温 CVI 工艺的基础上加入气体的压力梯度，其特点是预制体内温度均匀分布，气体强制流动通过预制体，使得预制体内沿气体流动方向存在着气体压力梯度；大大提高了预制体内部的气体传质效率，降低了预制体表面与内部之间的气体浓度差，提高了制件的密度均匀性。但当某些区域沉积基本充分后，仍会堵塞其他区域的气体通道，影响致密化的进一步进行。前驱体进入面气体浓度高于内部，因此仍易出现表面结壳现象。此法特别适用于筒形件（如图 11.1-17 所示），对形状不规则制品采用适当的夹具后也有一定适用性。

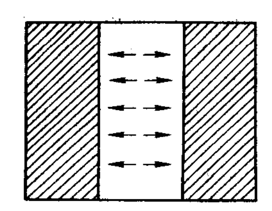


图 11.1-17 等温压力梯度 CVI 法原理图

(5) 强制流动 CVI（FCVI）

FCVI 技术出现于 20 世纪 80 年代中期，由美国 ORNL 实验室和佐治亚理工大学开发，用于制备 SiC 基复合材料，后来美国佐治亚理工大学用 FCVI 工艺成功地制备出 C/C 复合材料制件，FCVI 工艺如图 11.1-18 所示，预制体一端被加热而另一端被冷却，温度梯度一般可调节为 200～500℃；反应物气体从冷端加压喷入，与预制体内部压强差值约为 3～5 kPa，这种压力梯度保证气体定向流过预制体。首先在预制体的热端孔隙中沉积，随着热导率的增加或改变加热/冷却程度，以及增大压力，沉积逐渐从热端向冷端移动。选择适当的沉积条件，能获得均匀的致密性。与 ICVI 法相比较，FCVI 可以实现高温操作，满足扩散控制的高沉积速率要求。如对于丙稀，沉积区温度是1 200℃（而 ICVI 为 880℃），佐治亚理工分别采用丙稀和甲烷进行了 FCVI 试验，其中对于 50%氢气 + 50%丙烯的反应气体，沉积 8～12 h，密度可达 1.68 g/cm^3，沉积速率为 2.9～3.0 μm/h，是 ICVI 的 10～30 倍。C/C 产品性能良好，弯曲强度为 98.5～113 MPa，弯曲模量为 14.95～16.26 GPa。

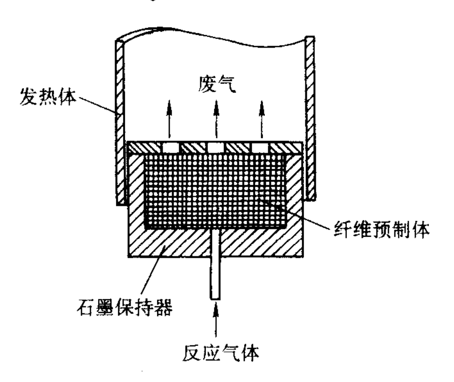


图 11.1-18 FCVI 工艺原理图

FCVI 技术综合了热梯度 CVI 和等温压力梯度 CVI 的优点，可在较短时间内完成致密化过程，一步致密，适用于厚壁、形状简单制件的成形，前驱体转换率高（3%～24%），但不足之处是，不适于形状复杂件和批量生产，制件内部存在着多种基体组织，设备复杂昂贵。

(6) 等离子体增强等温（或热梯度）低压 CVI

等离子体增强等温（或热梯度）低压 CVI 如图 11.1-19 所示，反应室通入 CH_4 或 CH_4/H_2 混合气体，预制体位于两极之间的放电区域中，被激活的中间前驱体产物持续时间约 1 s，自由基持续 0.1～10 ms，类似于常规 CVI 中的气体滞留时间。预制体内通入电流而得以加热，沉积温度可从通常的 1 100℃降至 850℃，沉积速率可提高 4～10 倍，材料密度可达到 1.65 g/cm^3，其微观组织结构为光滑层热解炭基体。该技术与 ICVI 相比，可在同样的沉积速率下降低制备温度，从而降低能耗，但沉积 20 h 需中断工艺清理反应室，且总的制备时间相对来说仍较长，制件内存在密度梯度，外表面密度高，心部密度较低。

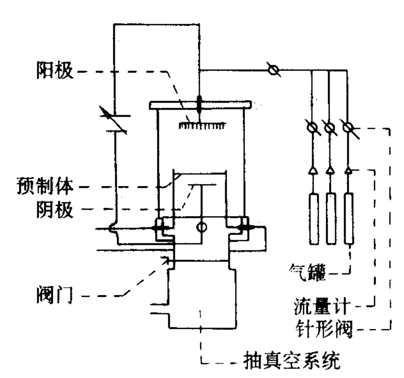


图 11.1-19 等离子体增强低压 PCVI 工艺图

(7) 限域变温压差 CVI（LTCVI）

限域变温压差 CVI 工艺是西北工业大学开发的一种新的 C/C 复合材料快速致密化专利技术。该工艺以 FCVI 工艺为基础，综合了热梯度 CVI 和等温压力梯度 CVI 的优点，同时加入了致密化进程控制手段，随致密化的进行，通过限域加热控制，使预制体内不同位置的受热环境发生改变，有效控制沉积区域的温度，达到对整个致密化进程控制的目的，有利于在整个预制体内获得较为彻底的致密化效果。该工艺中气体首先在预制体上表面沉积，再调节工艺参数，使沉积表面逐渐向下移动，实现预制体自上而下的逐层致密化（如图

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

11.1-20 所示)，最终制得的 C/C 复合材料具有比较均匀的密度。采用该工艺可在 80 h 内制备出厚度 10 mm、密度在 1.7 g/cm³ 以上的 C/C 复合材料制件，且具有较好的密度均匀性和组织均匀性，在快速制备高性能 C/C 复合材料制件方面有很大潜力。

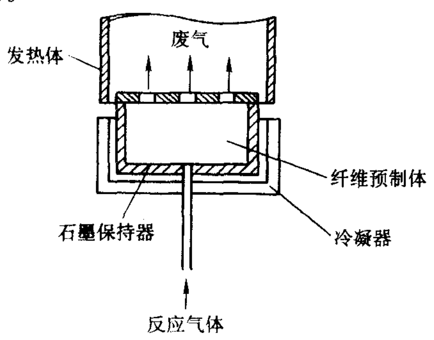


图 11.1-20　LTCVI 工艺原理图

(8) HCVI 技术

中国科学院金属研究所的刘文川等人于 1999 年发明了一种新的化学气相渗积技术，称为 HCVI，并申报了专利。该技术在热梯度 CVI 基础上，利用电磁耦合原理，使得反应气体中间产物即自由基在交变电磁场作用下更加活泼、碰撞几率增多，从而提高了沉积速率。沉积 20 h，尺寸为 200 mm×100 mm×25 mm 的样品密度即可达到 1.7 g/cm³，沉积速率提高了 30～50 倍。该技术整个沉积过程都在常压下进行，原料气体可以用液化石油气或其他碳氢气体。

(9) 液相气化 CVI 法

由法国科学家 Houdayer 等人提出的液相气化 CVI 专利技术 (CLVI)，该技术独辟蹊径，3 h 内预制体密度可达到 1.75 g/cm³，致密化速率可达 1.5～2.0 mm/h，比传统的 ICVI 工艺提高了两个数量级以上。该专利技术有很大潜力，是目前国际国内研究领域的研究热点之一。该工艺如图 11.1-21 所示，将预制体浸入液态烃中，通过感应加热后，液态烃沸腾气化热损失使预制体外表面一侧温度下降而与发热体接触的内表面一侧仍保持高温，在预制体内部产生较大的热梯度，预制体内侧高温区发生裂解反应沉积出热解炭，随着时间的延长，致密化前沿从预制体内侧逐渐向外侧推移，最终完成致密化。该技术致密化时间短，可一步成形，工艺简单，并且如果将适当的抗氧化性成分混合在前驱体中，一起参与沉积过程，可以获得具有一定抗氧化性的 C/C 复合材料。但该技术不足之处在于：一次致密多件、形状复杂件的制备还有一定难度；系统内压力调节有限；由于预制体完全浸于易燃的液态烃中，安全性不可忽略；另外在制备多元基复合材料方面还有一定难度。

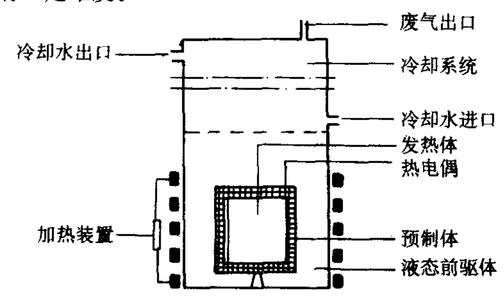


图 11.1-21　LV－CVI 装置

与传统的气相 CVI 相比，CLVI 反应体系中的沸腾传质方式大大提高了传质效率，在 CLVI 沉积过程中，从内侧到外侧，多孔预制体骨架依次处于气相、液气两相共存及液相的"浸泡"中，加热初始升温阶段，靠近试样发热体内侧区域依次会发生单相自然对流阶段、泡态（核态）沸腾阶段、部分膜态沸腾阶段及稳定膜态沸腾四个不同阶段。加热到工艺温度后即沉积稳定阶段，在预制体由外侧到内侧整个区域内依次也存在着稳定膜态区域、部分膜态沸腾区域、泡态沸腾区域及单相自然对流区域这四个区域段，如图 11.1-22 所示，且随沉积的进行，这四个区域段渐进向外移动，在气液共存区内的温度梯度非常大。

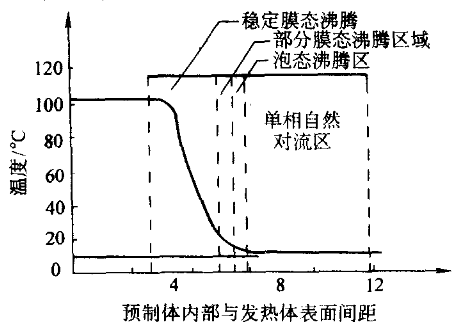


图 11.1-22　沉积过程中预制体内的不同沸腾区域

2.2　CVI 工艺的计算机模拟研究

前述的几种快速 CVI 致密化技术虽然在不同程度上提高了致密化速率、缩短了制备周期，有效地降低了成本，但 CVI 工艺十分复杂，各工艺参数如温度、压力、反应气的流动情况、预制体的纤维体积分数等及偶然因素对致密化过程影响很大，工艺稳定性差，这都给 CVI 工艺的研究、工艺参数的优化带来了较大的困难，而通过建立适当的模型对 CVI 工艺过程进行模拟，则有助于加深对 CVI 工艺过程及关键参数的理解，可以优化工艺参数，预测系统的行为，辅助监测、控制工艺过程，使得 CVI 制备过程的智能化控制成为可能，还可以分析一些由于成本过高或实验条件所限而难以进行的实验过程，因而对 CVI 工艺的模拟研究具有十分积极的意义。

对 CVI 过程的模拟需对以下三个方面有深入的了解：① 从气体前驱体到纤维预制体的传质；② 固相基体的沉积动力学；③ 预制体结构的变化，即预制体孔隙结构和表面积的变化。

第①点和第②点容易理解，模拟中也易实现，但需要精确的热解炭沉积动力学数据。第③点是最难确定的。由于孔隙结构数学上描述的困难，需做某些基本假设以简化问题。

最常见的简化是单孔模型，用特定长度的圆筒形孔隙替代预制体中的孔隙，求解时应用质量守恒方程和沉积动力学方程，孔隙直径的变化是时间和位置的函数。这类模型大多是基于伪稳态假说。该假说假设物质在孔隙内的传递速率要远远大于孔隙几何尺寸的改变速率。这种模型有助于对 CVI 过程中动力学和质量传输的理解，但缺点是预测结果与实验结果相差较大。该学说最早由 Petersen 提出并用于描述渗碳的过程。Fitzer 及其合作者们首次成功地用单孔模型对不同工艺条件下 SiC 的渗积深度进行了预测，并预测了达到均匀渗积的最优工艺条件。他们用 Thiele 模量的平方来描述渗积深度并将该参数定义为 Damkohler 数。Vanden Brekel 等将单孔模型发展成为二维模型，但他们认为孔隙的半径不是时间的函数。他们假设 CVI 过程的化学反应为一级反应而且扩散以 Fickian 扩散为主。Rossignol 利用 Vanden Brekel 的分析结果来评估 TiC 在纤维预制体内的 ICVI 过程。他们发现用该模型所预测的致密化时间要比实验过程测得的实际致密化时间短一个级别。这说明 Vanden Brekel 的模型尽管在一定程度上能反应 ICVI 的动力学过程，但离实际应用还有很长的距离。Moene，Lin 以及 Fedou 等人提出了关于 SiC 沉积过程的圆柱

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

孔隙连续模型，该模型考虑了孔隙几何尺寸的变化。通过与实验结果的对比表明，用该模型来描述一级反应过程是较为有效的。对于实验结果和由该模型所得的模拟结果之间的误差，Moene 等人均以沉积的动力学过程并不符合理想条件下的沉积动力学理论来解释。实际上这仅是一方面的原因，描述预制体结构的几何模型是否能反应预制体的实际结构特点，对模拟结果的精确性也有着重要的影响。

另一种模型是估计沉积过程中固相的生长而不是孔隙结构的变化。Currier 提出了纤维束浸渗过程中的随机重叠模型。在此模型中，当沿纤维束横截面观察时，纤维在空间是随机排布的。涂层仅在径向生长，这有助于理解纤维束间的沉积。对于含有大量纤维束的预制体来说，预测模型需加大。Gupte 应用 Bethe 网络和渗积理论描述了预制体中的过渡多孔结构，并考虑了预制体中的开孔孔隙、闭孔孔隙及已填充的孔隙。McAllister 用随机孔隙模型，对丙烯等温 CVI 制备炭基复合材料进行了模拟计算，认为孔隙结构的种类并不影响模拟结果，因此，为了简化计算，他选择随机孔隙模型。

McAllister 和 Wolf 提出了多个预制体同时增密的 CVI 数学模型和计算公式。通过对该过程的模拟计算，分析了各工艺参数对致密化过程的影响，认为炉内温度对致密的均匀性及致密化时间影响最大。随炉内温度的升高，致密的均匀性降低，外表面孔隙闭合的时间缩短，导致增重率下降；增加气体浓度可缩短工艺时间，但对最终的致密化程度没有影响，仅对中间过程有影响；气体的流速影响炉内沿高度方向的沉积方式，流速低时，底部气体入口处附近首先致密化，流速高时，炉内中间部分的预制体致密化较快，致密化的最终结果与达到这个结果所需的时间与气体流速无关，气体流速高时，炭的利用率大大降低；随各预制体在炉内放置间隙加大，致密化加快，因此时总的预制体数量减少，总的沉积表面积亦减少，因而气体浓度相对较高，但最终的致密化效果与炉内预制体放置的数量多少无多大关系。对比实验结果和预测结果，发现在工艺过程的初期和末期两者符合较好，中期阶段有一些差别。该文作者认为，该研究只是初步的，尚需进一步深入，模拟结果对优化炉子结构设计及 CVI 工艺参数的选取有一定的指导意义。Middleman 模拟了多孔预制体的等温 CVI 过程，分析了孔隙率的初始分布对最终产品的影响。他认为：通过选择初始非均匀的孔隙结构预制体，有可能得到均匀的致密化，扩散过程是符合 Fick 定律的普通扩散。但这种假设在工艺过程的后期是不准确的，因此时的孔隙尺寸与气体分子的平均自由程相当，Knudsen 扩散是主要的。CVI 过程中，随孔隙尺寸的减小，质量扩散由分子扩散向 Knudsen 扩散过渡，这时的摩尔通量不但要包括分子扩散、Knudsen 扩散及过渡型扩散，还要考虑由于压力梯度形成的粘性流动，即“尘气”（dusty gas）模型。

Gupte、Ta 等人将预制体理想化为含有非交叉的圆筒形孔隙，扩散反应仅在微小的孔隙中进行，直至孔隙闭合。Gupte 采用等温和非等温模型分别模拟计算了 CVI 过程，认为非等温时充填效果好，并得到实验验证。

Tai Nyan - Hwa 与 Chou Tsu - Wei 等人为了模拟基体物质在整个预制体内的沉积过程，建立了平行纤维模型。他们将由纤维束编织而成的预制体看成由一根根平行排列的、且在预制体横截面上均匀分布的纤维所组成的整体，纤维间的距离由预制体的平均孔隙率来确定。反应气由纤维间的间隙向预制体内渗积。根据不同的条件，采用相应的传质连续方程作为模拟的基本方程。Tai 和 Chou 等人采用该模型对 SiC 基复合材料的等温 CVI（ICVI）过程和强制流动 CVI（FCVI）过程进行了模拟，取得了比较好的结果。近年来，美国橡树岭国家实验室（Oak Ridge National Laboratory）的 Starr 等人对陶瓷基和碳基复合材料 CVI 过程的数值模拟进行了较为系统和深入的研究。Starr 在早期利用呈体对称分布的相互交错的圆柱来描述由随机组合的短纤维组成的预制体结构。他假设预制体内孔隙的尺寸呈对数正态分布。另外他还采用蒙特卡罗（Monte Carlo）法建立了由平行纤维组成的结构模型。然而上述模型并不适用于 CVI 工艺中常用的纤维布叠层预制体。为了较好的描述这类预制体的结构，Starr 应用“结点 - 通道模型”（Node - Percolation Model）对纤维布叠层预制体进行了模拟计算。该模型中将预制体的几何特性、传输方程和反应动力学结合起来用以预测不同工艺条件下的致密化时间，预测结果与实验结果符合较好。此模型已由二维扩展为三维，并成功地用于模拟 SiC 沉积过程。这个模型的缺点之一是需先知道某些传输特性，如把导热性和渗积性作为预制体密度的函数来处理，大多数情况下，尚缺乏这些数据，同时也必须给定预制体的表面积与密度间的关系，这些要求限制了该模型在其他材料体系中的应用。平行纤维模型和节点 - 通道模型是目前较具有代表性的两种模型。

前述大部分模拟都是针对 SiC - CVI 系统的，CVI 热解炭制备 C/C 复合材料的模拟报道较少。

按照所使用的计算方法来分，目前主要采取的模拟手段是：有限差分法、有限元法、人工神经网络、遗传算法。模拟的 CVI 工艺涉及到等温 CVI、热梯度 CVI、FCVI、限域变温压差 CVI 等。

1）等温 CVI 的模拟　国内在这方面已经进行了大量工作，侯向辉等人建立了单向 C/C 复合材料 CVI 过程的有限差分模型，对单向 C/C 复合材料的等温 CVI 致密化过程进行了模拟，并首次得出了定量的模拟结果。实验结果与模拟结果的对比表明（图 11.1-23），该模型是可行的。李克智等采用有限元法对 C/C 复合材料的等温 CVI 过程进行了模拟（图 11.1-24），分析了沉积温度、纤维体积分数、预制体尺寸等参数对等温 CVI 过程的影响。李爱军等采用人工神经网络模拟等温 CVI 工艺，可以实现模糊计算以及对工艺参数的模糊优化控制（图 11.1-25），顾正彬等在采用有限元模拟等温 CVI 的基础上实现了模拟结果的可视化输出，更加直观地反映工艺参数与致密化结果之间地关系。

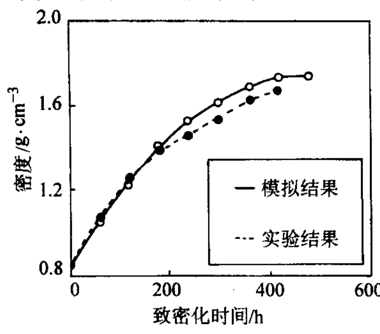
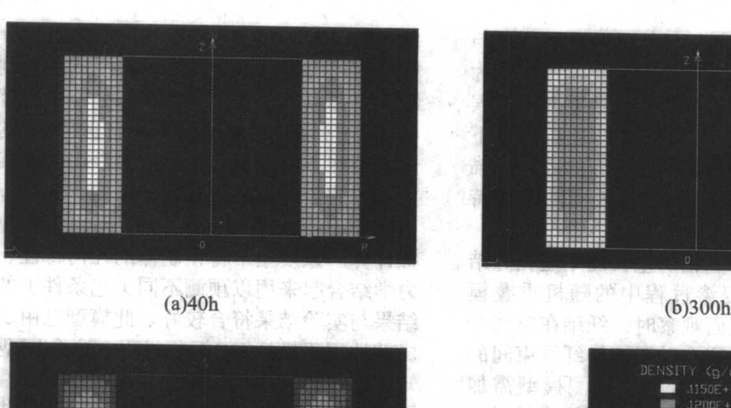


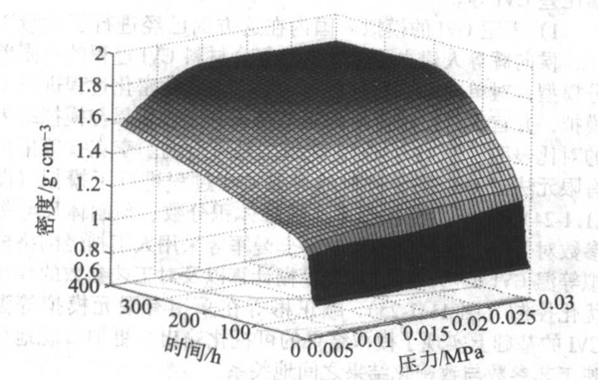
图 11.1-23　采用有限差分法模拟等温 CVI 工艺结果与实验结果

2）热梯度 CVI 工艺的模拟　姜开宇等采用有限差分法对热梯度 CVI 工艺实现了比较精确的模拟，所建立的数学模型可以较好地模拟热梯度 CVI 工艺，与试验结果相近（如图 11.1-26）。

3）FCVI 的模型与模拟　Lackey W.J 等人在 FCVI 的模拟方面已取得了很大进展，他们提出的一维有限元模型将气体传输、热传导及沉积反应动力学统一于一体，此模型已成功地用于预测圆柱形预制体最优渗积条件及致密化时间，但由于实际工艺的复杂性，模拟计算出的时间小于实验致密化时间，这可能是因为一维有限元模型过高的估计了邻近冷却器边缘区域的致密化，以及简单地把反应近似为一级所致。Starr 等人提出的二维有限元模型，可用于模拟更为复杂形状的制件，但相应单元的划分和数学计算更为复杂。



(a)40h　　(b)300h



(c)500h　　(d)密度分布图谱

图 11.1-24　有限元法模拟预制件沉积过程中的密度分布（$T = 1\,050℃$，$V_f = 45\%$）

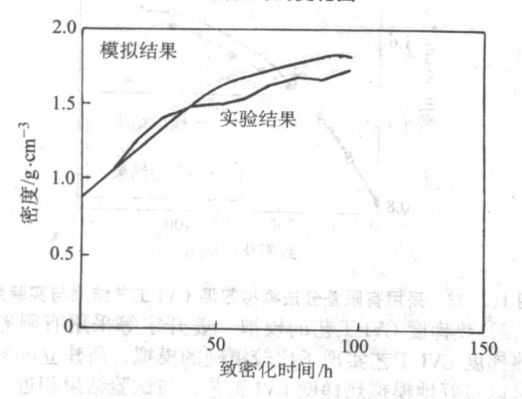


图 11.1-25　人工神经网络模拟预制体密度随丙稀分压及致密化时间变化图

图 11.1-26　热梯度 CVI 工艺计算机模拟结果与实验结果

Gupte 等人采用有效介质原理模拟 FCVI 工艺，描述圆柱形预制体孔隙结构的模型用 Bethe 网格。通过有效介质原理估算传输系数，研究了温度、压力及孔隙结构分布对致密化的影响，模拟结果表明，孔隙分布对柱状预制体结构特征及气体传输行为影响明显，乃至影响整个致密化进程的预测。

J. S. Lewis 等人提出的模型较好地预测了 FCVI 期间所沉积的热解炭的微观结构。Lewis 认为，驻留时间影响着微观组织结构所以在以后的模拟中应将气体驻留时间包括在模型中。

4）限域变温压差 CVI（LCVI）模拟　姜开宇等人以实心圆盘状碳/碳复合材料预制体为研究对象，采用孔隙模型作为其几何模型，建立了传热传质连续方程及流速场方程，并采用有限差分法对上述方程进行求解。模拟结果表明：LCVI 的温度场分布决定着预制体内致密区域的推进形式和推进的过程；系统内的压力梯度对 LCVI 的致密化过程也有显著的影响。与实验结果比较，所建立的 LCVI 数学模型能较好地描述 LCVI 工艺过程。

5）液相气化渗积技术模拟　法国波多尔大学的 Rovillian 等人在该技术的模拟方面已进行了初步的研究，认为预制体内部致密化前沿的局部化学反应与未致密化区域内传质传热间存在的平衡控制着致密化进程，并进行了初步模拟计算，认为分子扩散是传质的主要方式。

编写：张守阳（西北工业大学）
李爱军（西北工业大学）
李贺军（西北工业大学）
张立同（西北工业大学）

第 2 章　C/C 复合材料的结构与性能

1　C/C 复合材料的室温性能

1.1　C/C 复合材料的强度

复合材料的强度主要由增强纤维的强度和沿载荷方向纤维的体积分数来控制。为了最大限度利用纤维强度，必须调节纤维与基体的界面黏合力，可以用适宜于脆性固体增强的 Cook – Gorden 理论来解释 C/C 复合材料的断裂强度：如果界面粘结强度对固体全部的附着强度的比值在一个合适的范围内，脆性固体的强度和韧性就会有显著增加。此外，还有许多因素影响 C/C 复合材料中纤维的强度的利用。大致有：①工艺过程中各种因素引起的纤维力学性能的降低；②工艺过程中纤维和基体的热膨胀不匹配引起的基体或纤维内产生的残余应力；③在炭化冷却收缩过程中引起的基体微裂纹产生的应力集中；④导致复合材料分层的缺陷和基体微孔；⑤弱界面导致纤维和基体脱黏。

研究发现，C/C 复合材料中碳纤维的取向明显影响材料的强度，单向增强复合材料强度在沿纤维方向拉伸时的强度最高，但横向性能较差，正交增强可以减少纵横向强度的差异。表 11.2-1 为三维正交增强 C/C 复合材料沿不同方向的性能比较。C/C 复合材料的弯曲强度、弹性模量与碳纤维、石墨等碳材料的比较如图 11.2-1 所示。

表 11.2-1　三维正交增强 C/C 复合材料沿不同方向的性能比较

增强方向	密度 /$g \cdot cm^{-3}$	抗拉强度 /MPa	拉伸模量 /GPa	抗压强度 /MPa	压缩模量 /GPa
z	1.9	310	152	159	131
$x-y$	1.9	103	62	117	69

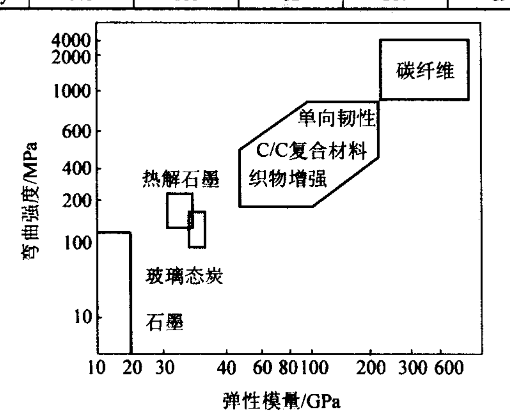


图 11.2-1　C/C 复合材料弯曲强度、模量与石墨、炭纤维的比较

1.2　C/C 复合材料的模量

C/C 复合材料的模量比理论计算的模量要高。在某种程度上，这是由于工艺过程中热应力和热循环引起的纤维晶格的变化而造成的，但是这个变化不仅取决于纤维原始的弹性模量，还取决于与基体相的相互作用。各种碳基体前驱体的性能在初始热处理中也会发生大量的变化而导致在基体相中微观结构有很大差异。低模量的碳纤维和可石墨化基体比高模量的碳纤维会发生更多的变化。

由于碳基体相和增强纤维的模量差别很大，所以基体相对 C/C 复合材料模量的贡献经常被忽略。但是如果基体相晶化度高，石墨晶格平面定向平行于纤维方向，那么基体对材料模量的贡献会很大。图 11.2-2 是由不同基体前驱体经过不同温度热处理后复合材料的模量比较。从图中可以看出，各种基体对 C/C 复合材料模量的贡献都很大。通过采用中间相沥青或中间压力石墨化过程，可以获得比混合规则计算得到的值高两倍的模量。同一种基体前驱体的模量也可以通过采用高度石墨化结构的碳纤维而得到提高。

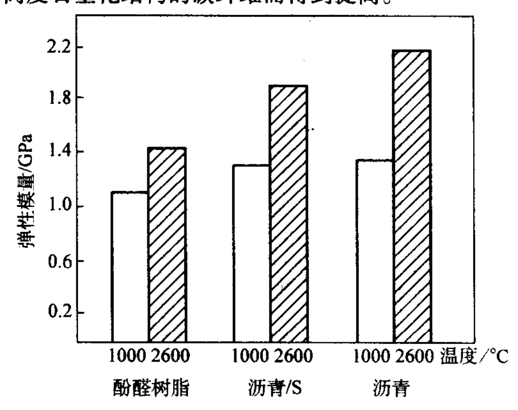
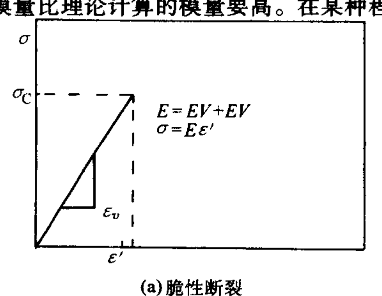


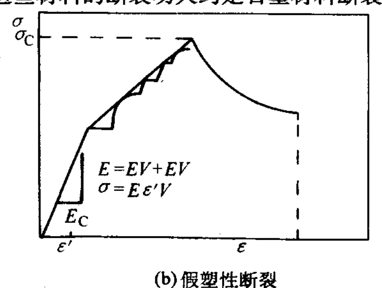
图 11.2-2　不同基体前驱体加热到 1 000℃和 2 600℃时 UD C/C 模量值比较

1.3　C/C 复合材料的断裂韧度

从结构的观点来看，材料的性能除强度和硬度之外，断裂韧度也是一个重要指标。碳材料，不论是块状还是织物形式，由于断裂韧度差而比较脆。但是，如果碳纤维和碳基体黏结力适中，形成复合材料的断裂韧度高，断裂功大。当基体/纤维界面结合相对较弱时，复合材料受载一旦超过基体断裂应变，基体裂纹在界面处转向引起基体与纤维脱黏，而不会穿过纤维。这时碳纤维仍能继续承受载荷，从而呈现出非脆性断裂方式，称为假塑性断裂，如图 11.2-3 所示。断裂功变化范围大小取决于纤维铺层、基体前驱体和纤维/基体黏结的强弱。表 11.2-2 为不同 C/C 复合材料断裂韧度的比较，这些材料的断裂功大约是石墨材料断裂功的三个数量级。



(a) 脆性断裂



(b) 假塑性断裂

图 11.2-3　脆性断裂与假塑性断裂的比较

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

表 11.2-2 一些 C/C 复合材料的断裂功

材料组成	体积含量/%	样品大小/mm	断裂功/J·m$^{3/2}$
Felt/pitch	25	1.8×5.0	83±8
Felt/pitch	33	1.8×5.0	100±8
Felt/CVD	9	9.5×9.5	34±4
UD/pitch	50	4.8×4.8	15±2
Fabric/pitch	35	2×10	15±1
Angle piy/CVD	NA	NA	20±3

影响 C/C 复合材料韧性的微观力学过程包括基体开裂、纤维基体脱粘、纤维断裂、应力反弹、纤维基体界面的摩擦力、桥接效应和纤维拔出。一般而言，3D 碳纤维编织的复合材料断裂功最大，用碳毡制作的 C/C 复合材料断裂功最小，而 2D 碳布或者由随机取向的碳纤维制作的 C/C 复合材料断裂功居于两者之间。

1.4 C/C 复合材料的疲劳和蠕变性能

C/C 复合材料具有良好的疲劳和抗蠕变性能。三维整体编织结构 C/C 复合材料的拉－拉疲劳极限可以达到 90%。图 11.2-4 给出了扭曲和弯曲试验的结果，并与碳纤维增强聚合物的疲劳性能做了对比。

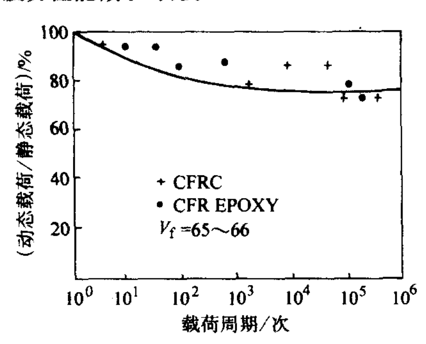


图 11.2-4 C/C 材料疲劳特点（动态/静态载荷）

C/C 复合材料的疲劳过程伴随着基体裂纹的扩展、闭合以及碳基体微观结构形貌的一系列变化。事实上，裂缝体积在不断的循环过程中增加了，很可能在局部区域超过了基体的断裂强度，结果形成小微粒，随着局部区域断裂过程的进行，基体以尘状从 C/C 复合材料上脱落。图 11.2-5 为单向 C/C 复合材料改变弯曲载荷的 Wohler 曲线图。从中可以看出，在应力为 400 MPa 时，材料在 40% 的动态弯曲强度能忍受多于 10^7 次循环载荷，这个应力量几乎等于动态弯曲试验中的临界应力值，高于这个值，基体就会发生断裂。

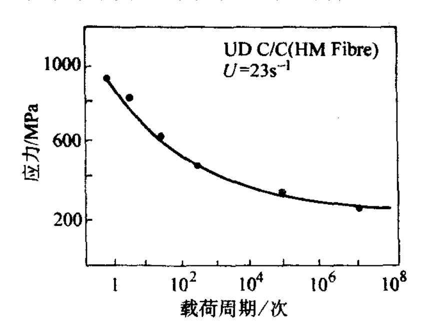


图 11.2-5 碳/碳材料疲劳特点（变弯曲载荷）

1.5 C/C 复合材料的摩擦磨损性能

C/C 复合材料具有优异的摩擦磨损性能，这是由于 C/C 复合材料中的碳纤维的微观组织为乱层石墨结构，其摩擦系数比石墨高，因而碳纤维除起到增强碳基体作用外，也提高了复合材料的摩擦系数。众所周知，石墨因其层状结构而具有固体润滑能力，可以降低摩擦副的摩擦系数。通过改变基体碳的石墨化度，就可以获得摩擦系数适中而又有足够刚度和强度的 C/C 复合材料。图 11.2-6 为金属陶瓷－钢和 C/C－C/C 复合材料摩擦副的制动力矩与时间曲线比较，可以看出 C/C 复合材料摩擦制动时吸收的能量大。C/C 复合材料摩擦副的磨损率仅为金属陶瓷－钢摩擦副的 1/10～1/4。

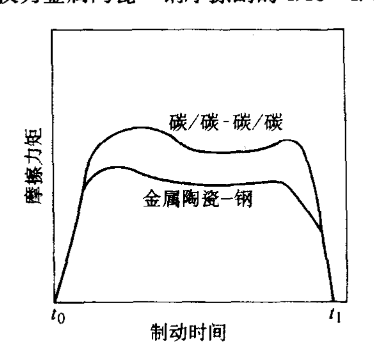


图 11.2-6 两种摩擦副摩擦制动曲线比较

西北工业大学对 C/C 复合材料飞机湿态刹车性能进行研究，认为乱层石墨的劈理面是一个低能量的表面，石墨的棱缘具有很高的活性，与氧和水蒸气很容易反应而得到含不同氧化基团的表面，所以湿态情况下，C/C 复合材料中乱层石墨由原来低能量的劈理面和大大降低了表面能的棱面组成，导致不管哪个晶面相互摩擦时其相互作用都比较小，因而湿态下摩擦系数减小。图 11.2-7 和图 11.2-8 为刹车比压和刹车能量对湿态摩擦系数的影响。结果表明：当能量不变时，随着压力的增大，摩擦系数呈直线型下降，但下降幅度不大。在比压不变时，随着能量的增加，摩擦系数呈现大幅度下降的趋势，所以 C/C 复合材料在使用中应该防水防潮。

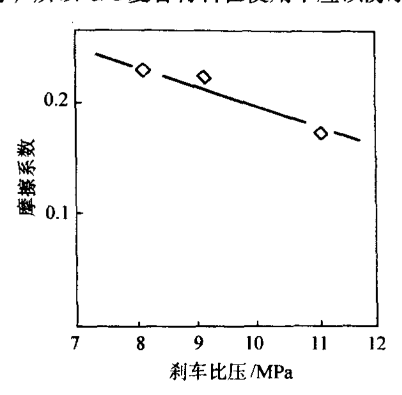


图 11.2-7 比压对摩擦系数的影响

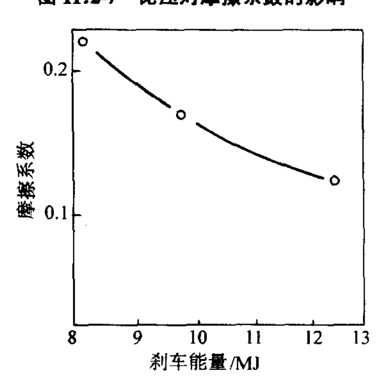


图 11.2-8 能量对摩擦系数的影响

2　C/C 复合材料的高温性能

C/C 复合材料具有独特的力学性能及碳质材料优异的热性能，且高温下强度保持率高、耐蠕变和抗热振，是目前所知的惰性气氛下最为理想的高温结构材料。尤其独特的一点是其力学性能在 2 000℃的高温下仍能保持不变甚至比室温还高。图 11.2-9 ~ 图 11.2-13 给出了几种不同结构 C/C 复合材料的力学性能随温度的变化情况，可观察到所有 C/C 的高温强度均大于室温强度，但具体的变化情况取决于材料的纤维状态、基体结构和热处理温度等。对单向 C/C 复合材料（1DC/C），其强度在 1 200℃左右达到最大，温度继续升高则强度减小（图 11.2-9），但同时能观察到材料发生轻微的塑性变形，这从模量下降和应变增加可以看出。而多向 C/C 复合材料则能在更高温度下保持其力学性能（图 11.2-10 ~ 图 11.2-13）。2D C/C 强度随温度的升高持续增加，模量在 500 ~ 1 400℃之间大幅提高，超过 1 400℃则变化相应比较平缓；若用碳毡作增强体，C/C 的强度、模量均先升后降，强度在 2 200℃左右达到最大值，模量在 1 700℃左右达到其峰值；3DC/C 在各向的纤维含量有差别，使得抗拉强度随温度的变化趋势不同，在纤维含量高的方向强度持续增加，超过 1 500℃后增加更快，而在纤维含量较低的方向强度则先提高，至 1 500℃达最大值，随后强度下降。

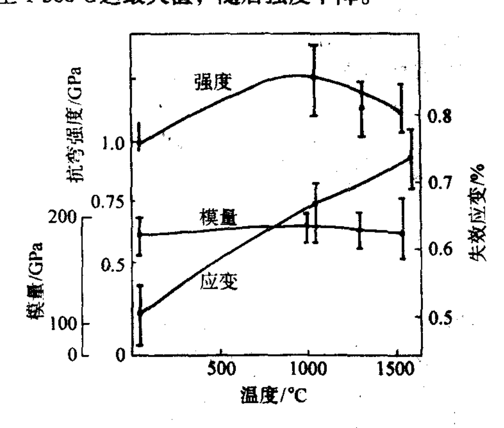


图 11.2-9　1D C/C 力学性能与测试温度的关系

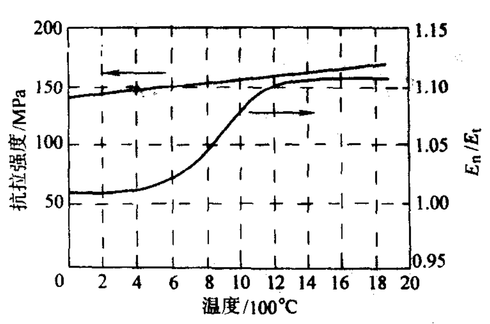


图 11.2-10　2D C/C 抗拉强度与测试温度的关系
E_n—室温模量；E_t—测试温度模量

在高温条件下，材料力学性能的提高应归因于材料结构的变化，而结构的变化同时又影响了材料的应力传导机制，进而改变了材料的破坏机理。结构的变化主要包括两方面，一是大缺陷的愈合，二是由于纤维、基体热膨胀导致的应力裂纹的闭合。前者使得力学性能提高，而后者改变了材料的破坏机制。对 C/C 复合材料高温损伤的研究表明，断裂韧度（即裂纹扩展能）随测试温度提高而增加（图 11.2-14），原因是高温条件下缺陷和裂纹的闭合以及纤维与基体、基体与基体间界面结合加强，增加了损伤或裂纹扩展的阻力。图 11.2-15、图 11.2-16 分别表示了 2DC/C、3DC/C 在高温及室温测试条件下的应力 - 应变曲线。显然，材料的脆性增大，损伤破坏行为发生了变化。另外，3DC/C 高温测试时破坏行为的变化还归因于纤维基体热膨胀引起的交错裂纹的闭合。

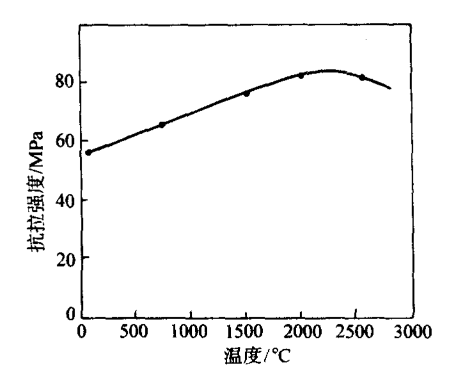


图 11.2-11　碳毡增强 C/C 拉伸强度与测试温度关系

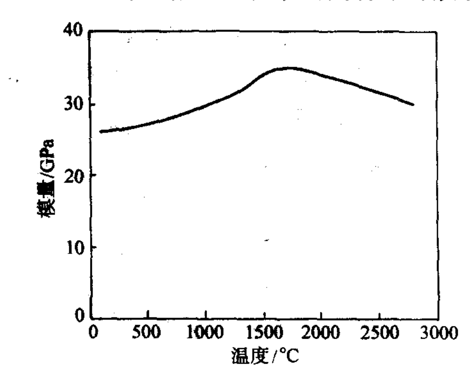


图 11.2-12　碳毡增强 C/C 弹性模量与测试温度的关系

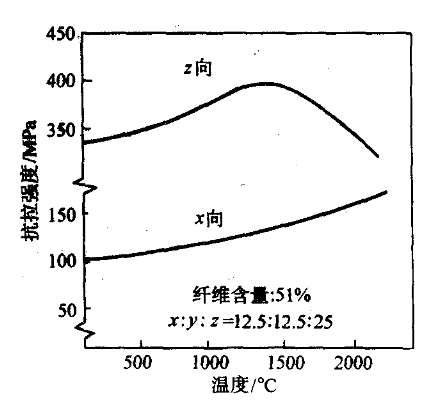


图 11.2-13　3D C/C 抗拉强度与温度的关系

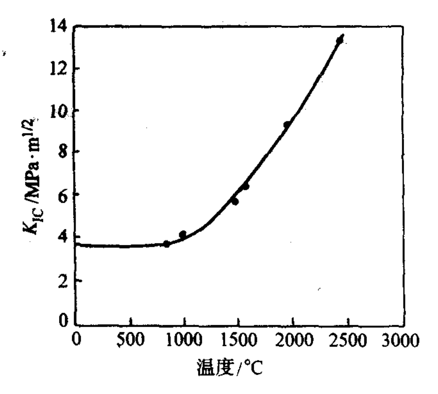


图 11.2-14　C/C 断裂韧度随温度的变化

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

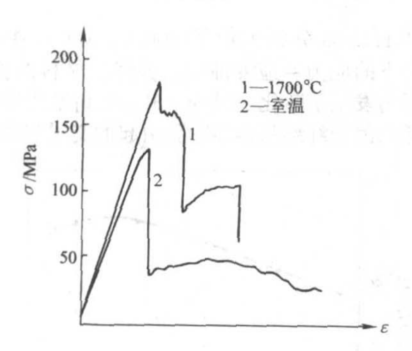


图 11.2-15　高温、室温 2D C/C 弯曲破坏行为

图 11.2-17～图 11.2-19 分别为 2D C/C 和 3D C/C 高温、室温测试的破坏形貌 SEM 扫描照片，从中可以观察到材料内部界面的变化情况。此外，与其他结构材料相比，C/C 复合材料在 1 000℃以上高温时表现出特别高的比强度（见图 11.2-20)。

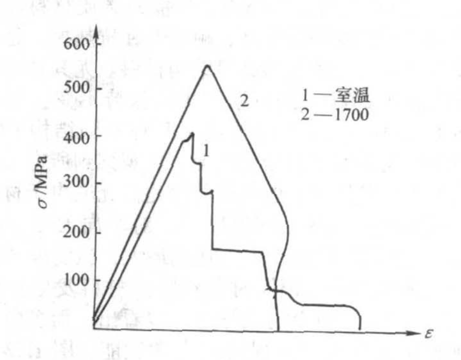


图 11.2-16　高温、室温 3D C/C 弯曲破坏行为

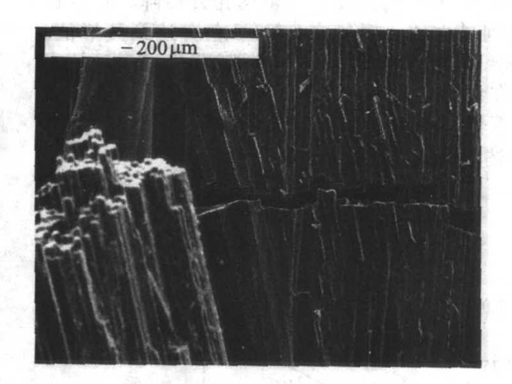
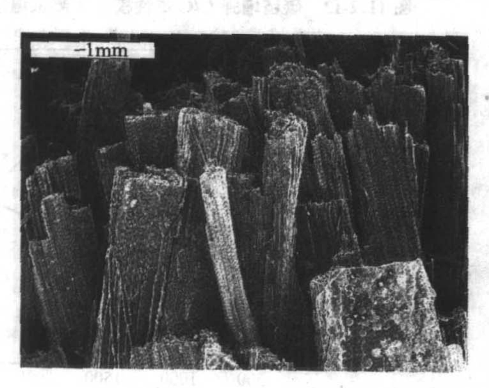


图 11.2-17　3DC/C1700℃破坏形貌 SEM 照片



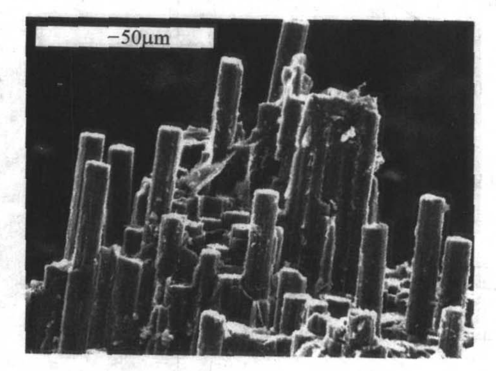


图 11.2-18　3DC/C 室温破坏形貌 SEM 照片

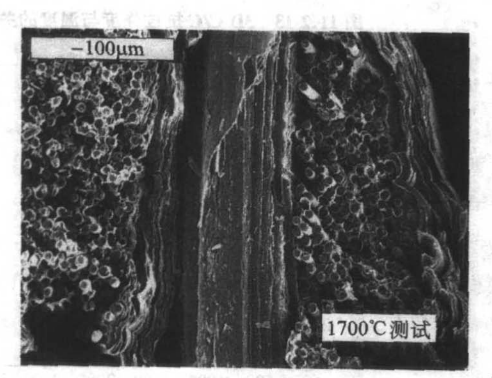


图 11.2-19　2D C/C 高温、室温破坏形貌 SEM 照片

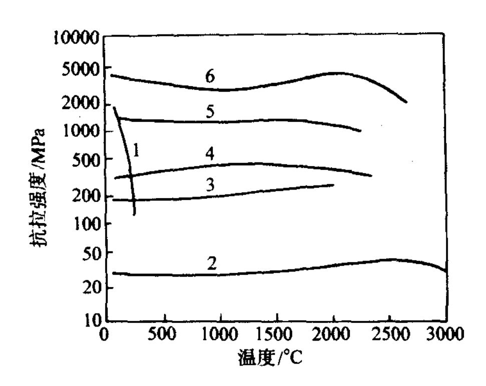


图 11.2-20　C/C 复合材料和其他工程材料强度与温度关系的比较
1—C_f 环氧树脂；2—细晶石墨；3—热解石墨；
4—3D C/C；5—1D C/C；6—炭纤维

3　C/C 复合材料的热性能

3.1　C/C 复合材料的热导率

在 C/C 复合材料中，由于前驱体和加工条件的不同，炭纤维和基体可以呈现不同的显微结构。其显微结构的不同会导致热性能的变化。同时，C/C 复合材料的形状、尺寸和孔隙率都可以根据其组成和工艺条件的改变而改变。因此，C/C 复合材料的热传导机理十分复杂。图 11.2-21 给出基体组织分别为粗糙层、光滑层和各向同性时热导率随温度变化的关系，可以看出具有高度各向异性的粗糙层组织的复合材料热导率最高。经热处理后的复合材料的热导率要高于未经热处理的复合材料，且热导率随热处理温度升高而增大，图 11.2-22，图 11.2-23 分别给出树脂炭基和热解碳基 C/C 的热导率随热处理温度的变化情况，可以看出基体的石墨化使热导率急剧增加。不论何种基体前驱体，均可以发现随测量温度的升高热导率减小的现象，其变化的程度取决于基体前驱体和纤维/基体的结合情况。

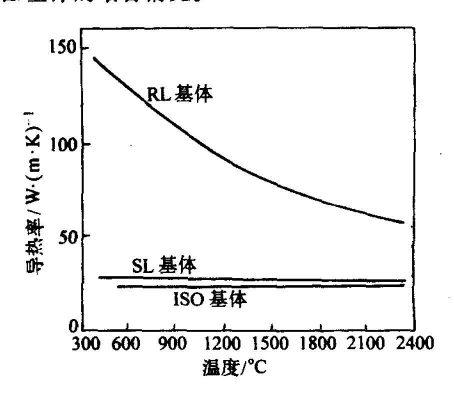


图 11.2-21　经热处理的 CVD 粗糙层（RL），光滑层（SL）及各向同性（ISO）碳基体的复合材料的热导率

通常，由聚合物热解或 CVI 来制备 C/C 复合材料。由于炭基体围绕纤维沿层面方向生长，C/C 复合材料在与纤维平行方向上的热导率（K_c）可以由混合规则来估计（式(11.2-1)）

$$K_c = K_f V_f + K_m (1 - V_f - V_p) \qquad (11.2\text{-}1)$$

式中，K_f、K_m 为纤维和基体的热导率；V_f、V_p 为纤维和孔隙的体积分数。

垂直于纤维方向的热传导性质很难预测。这是因为热流不是沿着简单的路径，纤维和孔隙都使热流中断，因而减小了热导率。此外，PAN 基和沥青基的碳纤维，受沿横截面不同的多相显微结构的控制，引入了更多的参数。迄今为止，人们建立的一些预测聚合物或碳基体组成的两相物质的横向热导率的数学模型均不能推广于不同的纤维和基体类型或纤维结构，特别是对杂乱或多向的纤维增强体。

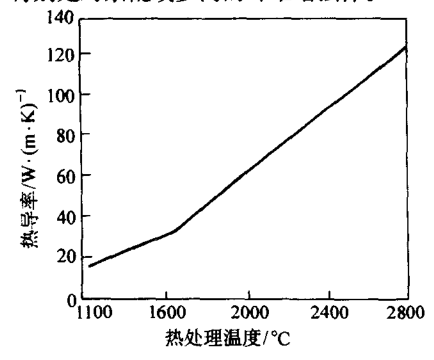


图 11.2-22　热处理温度（HTT）对热固性树脂炭基复合材料热导率的影响

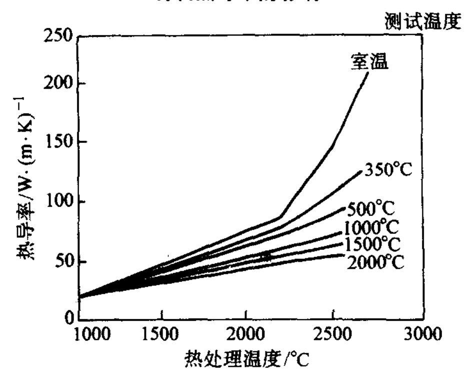


图 11.2-23　CVI 致密的 C/C 复合材料的热导率与热处理温度的关系

综上所述，C/C 复合材料的热导率取决于组分的体积分数和组织等，如纤维、基体和各种缺陷。热导率的绝对值决定于这些组成部分的热传递性质。虽然 C/C 复合材料的热性能决定了它的应用，目前系统研究这些性能与各种因素关系的报道还较少。从文献中得到的导热系数的数据往往与厂商制造的产品有关，仅有很少一些数据出自系统的计算。

3.2　C/C 复合材料的热膨胀

材料在高温下的尺寸稳定性取决于它的热膨胀性能和热膨胀系数（CTE），石墨的一个重要特性就是具有低的甚至负的 CTE，同其力学性能一样，石墨的 CTE 也具有各向异性，在平面方向上，CTE 很低甚至为负值，在垂直方向则为正值。CTE 的绝对值取决于碳前驱体、热处理温度、工艺条件和基体的石墨化程度。同样，碳纤维的 CTE 范围也取决于其前驱体及热处理温度。

在 C/C 复合材料中，增强体方向的热膨胀主要由增强体控制，在垂直于纤维的方向，基体的含量和孔隙则是主要影响因素。图 11.2-24 清楚地表明由不同碳纤维增强的单向复合材料的热膨胀性能和 CTE 与温度的关系。纤维体积分数影响复合材料的 CTE 及其各向异性，纤维体积分数的增加可使两个方向的 CTE 增加（图 11.2-25）。复合材料中的孔隙和基体中收缩裂纹是影响垂直纤维方向 CTE 的主要因素。垂直于纤维方向的热膨胀由复合材料中存在的孔隙收缩来补偿。因此高纤维体积分数和低孔隙率的复合材料在垂直方向上将呈现较高的热膨胀。图 11.2-26 显示了 3D C/C 复合材料在两个方向的 CTE 值，CTE 值随测试温度的升高而增大，且在两个方向上有相同的增长幅度。3D C/C 复合材料的 CTE 值低于单向或 2D 的复合材料。

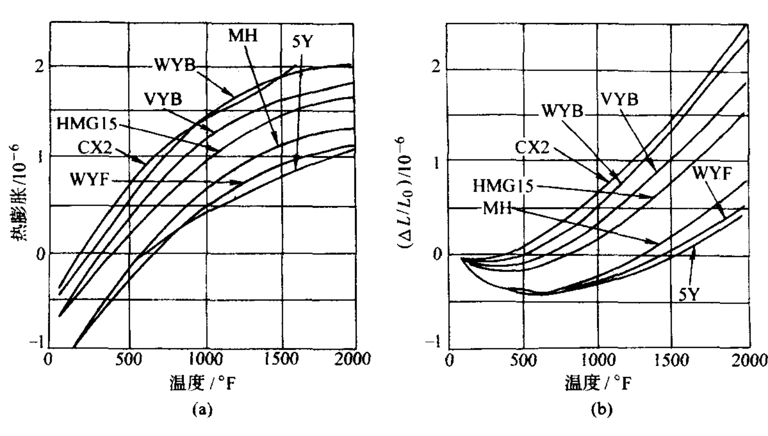


图 11.2-24 不同碳纤维制得的单向 C/C 复合材料的热膨胀（a）和 CTE（b）与温度的关系

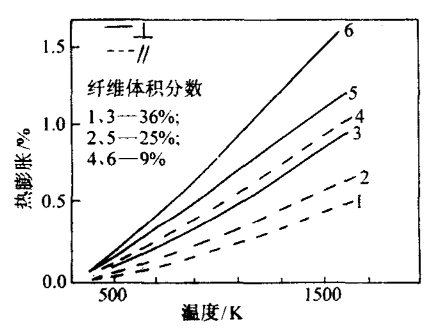


图 11.2-25 不同纤维体积含量的复合材料的热膨胀与温度的关系

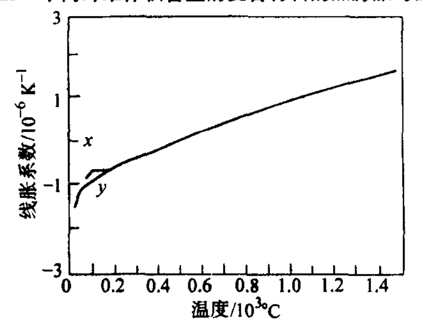


图 11.2-26 3DC/C 复合材料在 x 和 y 方向上的 CTE 与温度的关系

Meyer 等系统研究了由沥青前驱体制得的 3D C/C 复合材料的基体显微结构对热膨胀系数的影响，研究表明，如果复合材料的基体组织由细微晶粒向粗晶粒转化，则热膨胀的各向异性增大。

3.3 C/C 复合材料的比热容

同碳和石墨的比热容一样，C/C 复合材料的比热容随测试温度和热处理温度的升高而增大。图 11.2-27 为石墨和 C/C 复合材料的比热容随温度的变化情况。

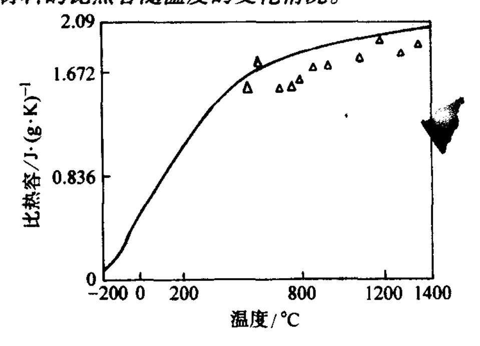


图 11.2-27 2DC/C 复合材料和多晶石墨的比热容与温度的关系

4 C/C 复合材料的组织

4.1 沥青基 C/C 复合材料偏光组织结构类型

关于沥青经过炭化而成的碳素材料的光学组织形态，各国分类和命名都不一样，即使同一国家也常常有不同的命名法，有的分类较粗，有的分类较细。从总的方面来说，可分为三大类：即镶嵌型、流线型和域型。表 11.2-3 列出了英国纽卡斯托大学北方碳素研究实验室（Northern Carbon Research Laboratory, University of Newcastle）的命名法，它规定了光学组织的尺寸，便于区别。

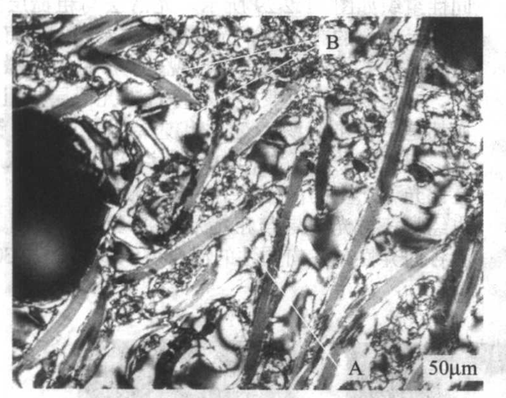
表 11.2-3 光学组织形态分类

光学组织类型	偏光下单色区域尺寸/μm
各向同性（I）	无光学活性
极细镶嵌（VMf）	直径 < 0.5
细粒镶嵌（Mf）	1.5 > 直径 > 0.5
中粒镶嵌（Mm）	5.0 > 直径 > 1.5
中粒镶嵌（Mc）	10.0 > 直径 > 5.0
超镶嵌（SM）	在同一方向占一定区域，呈单一色彩
中流线（MFA）	长度 < 30；宽度 < 5
粗流线（CFA）	60 > 长度 > 30；10 > 宽度 > 5
针状（AFD）	长度 > 60；宽度 < 5
流域（FD）	长度 > 60；宽度 > 10
小域（SD）	60 > 直径 > 10
广域 d	直径 > 60

表 11.2-3 中，各向同性组织主要是指由树脂炭化时发生剧烈的交联反应或沥青添加特殊添加剂后炭化而成的玻璃炭结构，在微观结构上不具有石墨层状堆积特征。镶嵌型包括极细镶嵌、细粒镶嵌、中粒镶嵌、粗粒镶嵌和超镶嵌。在偏光显微镜下观察，镶嵌组织表现为杂乱分布的、光亮的粒状区域被周边黑色区域所包围，光亮的粒状区域的亮度随载物台的旋转而变化，表明其为各向异性组织，且排列方向各异。流线型包括中流线、粗流线和针状。流域、小域和广域都属于域组织。镶嵌型组织、流线型组织和域组织都是由中间相转化而成，只是转化的过程和方式不同而已。

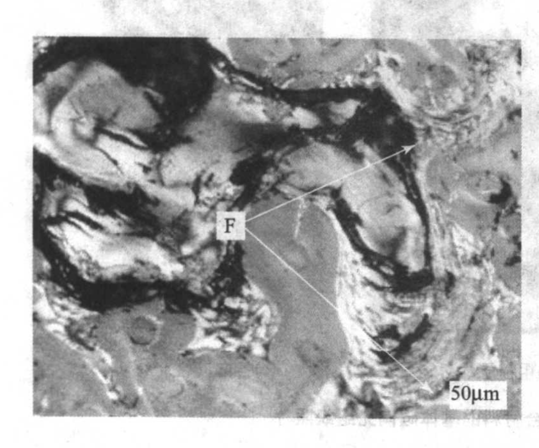
图 11.2-28 为碳毡/沥青炭复合材料的偏光金相，图 11.2-28a、b 中细长呈暗色，且杂乱分布的为碳纤维，周围围绕着亮色的基体碳，基体中的孔隙较为明显。图 11.2-28a 中的沥青炭以流域组织 A、粗镶嵌组织 B 为主。图 11.2-28b

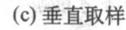
中以小域组织 C、域组织 D、中等镶嵌组织 E 为主。图 d 中也有域组织 D。图 c 中右下和右上有明显的流线组织，属粗流线组织 F，粗流线组织和中间的空隙接壤，说明炭化时从空隙中排出的气体是形成流线组织的主要原因，气体使中间相分子层面沿气流方向排列，固化后形成了流线型组织特征。



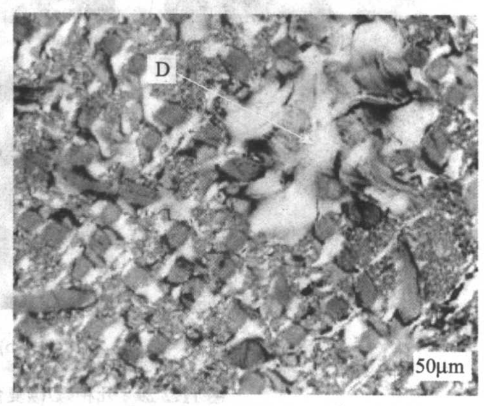
(a) 平行取样

(b) 平行取样





(c) 垂直取样



(d) 垂直取样

图 11.2-28　炭毡/沥青炭复合材料的偏光组织形貌

4.2　CVD C/C 复合材料偏光组织结构类型

关于 C/C 复合材料中热解炭的组织形成及其性能的研究主要是借鉴了早期流态床工艺的理论，对 C/C 中热解炭组织类型、结构与工艺的关系也多直接采用流态床理论的相关结论，在此基础上，近年来对 C/C 复合材料热解炭基体的特殊性逐渐有了较多研究。流态床内热解炭涂覆的颗粒形状比较简单，热量关系与流体力学关系较为明确，在固定工艺条件下，流态床内可能会有某种沉积方式占主导地位；而在以大量微细孔隙作为沉积基材的碳纤维预制体内，存在着复杂的且不断变化着的气体浓度分布和温度分布。对碳纤维预制体的沉积，即使固定工艺条件，由于预制体局部工艺因素的不均匀特性，在不同的预制体间，在同一预制体内不同位置、不同致密化时期，都可能会形成不同的热解炭组织。沉积过程的复杂性与多重性在多孔预制体的 CVI 致密化工艺中体现的更为明显。

对于热解炭的组织分类目前尚处于不断完善的阶段，研究者们对于热解炭的组织的划分标准也不相同，Bokros 根据热解炭组织在偏光下的特征，将流态床热解炭的微观结构归为四种类型：①柱状炭（Columnar）；②粒状炭（Granular）；③层状炭（Laminar）；④各向同性炭（Isotropic）。

Pierson 和 Lieberman 根据对碳毡增强 C/C 复合材料热解碳基体的偏光观察将热解炭组织归为三种典型的组织。

① 光滑层状（SL），在偏光下，这种组织呈现很规则的消光十字。这种结构一般在温度较低（< 1 300℃，气体前驱体为甲烷），中等的气体浓度和压力，基体具有较大的表面积时得到。碳原子平面在气相中形成，并沉积在基材表面上，形成带有生长锥的表面成核热解炭。通常这种结构表现为一种从基材表面向外的放射状，这种结构通常是一种乱层结构。

② 粗糙层状（RL），在偏光下，这种组织呈现不规则的消光十字。这种结构一般在较低的反应气体压力、较低的温度或者是在很高的温度下得到。

③ 各向同性（ISO），在偏光下，这种组织基本看不到消光现象。这种热解炭类型通常在高温下（1 400 ~ 1 900℃），较高的气体压力和反应气体浓度，气体流速较低时得到。在这样的条件下，炭粒子在气相中形成，并沉积到表面上，形成多孔的炭沉积物。

Diefendort 和 Tokarsky 根据偏光的消光角 A_e 对热解炭组织的取向性进行了定量描述，他们给出的各种热解炭组织的消光角如表 11.2-4 所示。不仅如此，在他们的研究中，还定义了一类所谓暗层的组织。采用消光角来定量分类并描述热解炭组织的取向性是一个很大的进步，在后来的研究工作，有不少研究人员测试了各种类型热解炭的消光角。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

表 11.2-4　各种类型热解炭的消光角

热解炭类型	粗糙层（RL）	光滑层状(SL)	暗层（DL）	各向同性(ISO)
A_e	> 18°	12° ~ 18°	4° ~ 12°	< 4°

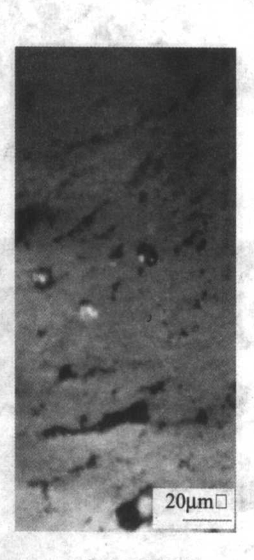
从使用和目前普及的程度来看，Pierson 和 Lieberman 将热解炭的主要组织分成粗糙层、光滑层和各向同性炭的分类方法已得到较多 C/C 复合材料研究和应用人员的认可，因此本书将主要按照该分类方法进行分析。

不同类型的组织在性能上有较大差异，光滑层具有较大的各向异性度，界面及层间有裂纹；各向同性组织密度低，但与炭纤维结合强度高，界面无裂纹；粗糙层则是综合性能较好的组织，其石墨化速率是光滑层的 2 ~ 3 倍。这几种组织的不同配合将获得具有不同力学性能的 C/C，如粗糙层加各向同性组织具有高强度、高刚度、而光滑层加粗糙层则具有很好的断裂韧度。

C/C 复合材料中最常见的组织为光滑层、粗糙层和各向同性组织如图 11.2-29 所示。光滑层与粗糙层间的有序性是不同尺度上的有序性，光滑层是在宏观上的有序性好而微观上有序性差，粗糙层是在宏观上有序性差而微观上的有序性好，这是两种不可兼得的有序性，光滑层与粗糙层的组织其实都是生长锥组织，对于粗糙层而言，生长锥结构比较明显，粗糙层的生长结构中的十字消光发生分叉，光滑层组织在偏光下产生的消光十字就比较规则和完整。在制备工艺中也经常获得光滑层与粗糙层的混合组织（图 11.2-30a），或者各向异性与各向同性的混合组织（图 11.2-30b）。

(a)光滑层

(b)粗糙层



(c)各向同性组织

图 11.2-29　几种碳/碳复合材料的基体碳偏光组织照片

(a)光滑层与粗糙层的混合组织

(b)各向异性和各向同性的混合组织

图 11.2-30　两种混合型组织的偏光照片

许多研究者致力于建立 CVI 工艺参数与组织间的关系，以达到控制热解炭组织的目的，但是研究发现，在多数的 C/C 复合材料 CVI 工艺中，获得的基体碳组织类型一般是光滑层、粗糙层或各向同性组织。其中光滑层和各向同性组织较易得到，而粗糙层组织的石墨化度最高，也是多数情况下最想得到的组织，但是其工艺条件却很难控制，只有在严格控制的工艺参数下才能够获得。

5　C/C 复合材料的界面

界面是复合材料重要的微结构，对材料的各种宏观和细微观性能均具有至关重要的作用。高性能复合材料主要依赖纤维/基体间结合来传递载荷。对于 C/C 复合材料而言，界面结合强度太低达不到传递载荷的目的，结合强度太高又会使复合材料表现出均匀脆性材料的行为。如果界面结合强度适中，裂纹扩展将在界面偏转，材料表现出非线性。界面的最佳结构对 C/C 复合材料的优化设计，性能优势的充分发挥至关重要。如何获得 C/C 复合材料的最佳界面层，是所制备材料的综合性能能否达到高指标的关键因素。

C/C 复合材料的界面是十分特殊的界面，增强纤维和基体都是碳，但是，二者之间结构的差别极大，碳纤维是高度各向异性结构，热解炭基体属乱层石墨结构，宏观上呈各向同性，因此二者之间不仅具有明显的界面，而且热膨胀系数也存在不匹配的问题。在这方面，国内外研究人员曾进行过一些相关研究，主要研究内容包括。

1）对碳纤维进行表面处理，如邓红兵等人采用双液法表面处理工艺对碳纤维进行表面处理，同时采用膨胀石墨等改性基体，使制备的沥青基 C/C 材料的伸长率提高到 0.85%，提高幅度达 55% 左右；法国研究人员 Bahl O.P. 等人研究了在 T800 纤维表面沉积热解炭涂层，结果表面，带热解炭涂层的 C/C 复合材料的高低温性能均有较大提高；日本研究人员 N. Iwashita 等在高模碳纤维表面施加硅烷耦合剂涂层、钛酸酯耦合剂涂层，结果表明，带涂层试样的纤维与

基体界面得到弱化，由此材料的拉伸性能得到大幅度提高；张秀莲等人研究了碳纤维的表面处理对单向 C/C 复合材料强度的影响，并对预氧化后材料断裂机制的改变进行了讨论，认为通过对碳纤维表面进行适当的氧化处理，改善纤维/基体之间的界面结合，能在复合材料中得到较好的纤维强度利用率，提高材料性能。

2）界面结合力的测定，这方面的研究进行得较多，采用方法有短梁剪切、拔出、微观顶出等。

3）界面形貌观察，在这方面曾汉民、彭维周等利用透射电镜（TEM）、扫描电镜（SEM）等研究手段对 C/C 复合材料的界面结构作了较为细致的研究，提出了在碳纤维与热解炭、沥青炭间的界面上存在"钉扎结构"、"诱导结构"等，当 CVD 炭作为基体碳与碳纤维之间的界面相时，纤维表面的孔洞和缺陷得以填充生成所谓"钉扎"结构，。图 11.2-31 给出了热解炭与沥青炭界面的形貌。西北工业大学石荣等采用高分辨电镜观察热解炭界面，发现了界面感应相的存在（图 11.2-32）；侯向辉等在观察不同 CVI 工艺参数下制备试样的断口形貌时发现，拔出的纤维表面均匀包覆着一层热解炭，亦即裂纹的转向和扩展、界面的脱黏是发生在层状热解炭内部，而不是在纤维与热解炭界面处，而且，具有此种断口的材料其强度和模量均高于其他试样。这一发现，与现有的纤维与基体弱界面结合的观点有所不同，由此提出"二次界面"的存在（图 11.2-33）。二次界面的界面面积大于纤维与基体的面面积，在同样具有脱粘和拔出效果的情况下，必然可以提高材料的综合性能。德国学者 B. Reznik 采用高分辨扫描电镜也做了大量研究工作。

总体而言，与树脂基复合材料和陶瓷基复合材料相比，C/C 复合材料界面的研究还有很大差距，尤其是在与实际应用紧密相关的诸多方面，如工艺条件对复杂界面状态的作用，界面的优化、设计与控制等，还有大量研究工作需要进行。

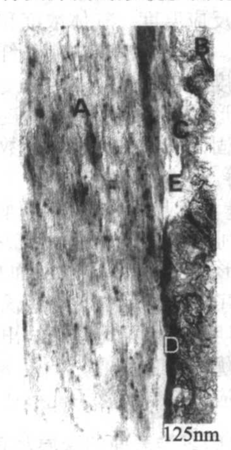
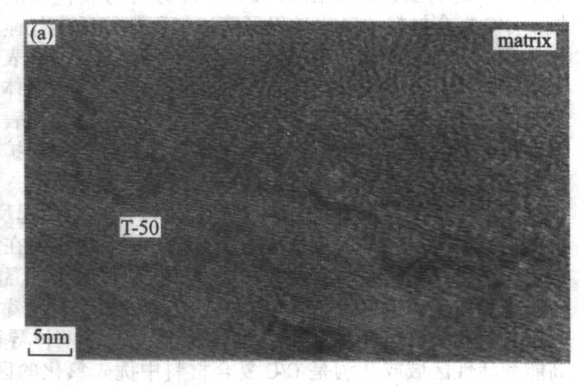


图 11.2-31　纤维与基体界面的钉扎结构
A—碳纤维；B—沉积碳；C—钉扎结构区；
D—纤维表面污染区；E—界面间隙区

图 11.2-32　沉积热解炭、沥青炭及过渡区的显微形貌
A—沉积碳；B—沥青炭；C—过渡区

(a)



(b)

图 11.2-33　高分辨电镜下热解炭与碳纤维的界面

编写：陈　强（西北工业大学）
李贺军（西北工业大学）

第3章　C/C 复合材料的防氧化技术

C/C 复合材料具有十分优异的综合性能，如低密度、高的导热性、低热膨胀系数、对热冲击不敏感、高强度和高模量等力学性能。但不足之处是在高温有氧环境下表现出较差的抗氧化性能。研究结果表明，C/C 复合材料在空气中 370℃就会开始氧化，且超过 500℃后氧化速度会随温度的增加而迅速增加，这将对材料本身造成严重的破坏，极大地限制了它作为高温结构材料的应用。因此，如何防止 C/C 复合材料的氧化已成为扩大其应用领域的关键。

1　C/C 复合材料的氧化过程及特点

在温度高于 370℃的有氧环境下，C/C 复合材料中的碳元素会与氧发生反应，生成 CO 和 CO_2（式（11.3-1）、式（11.3-2）），即使在极低的氧分压的情况下，也具有很大的 Gibbs 自由能差驱动反应快速进行，且氧化速度与氧分压呈正比。

$$2C + O_2 = 2CO \qquad (11.3\text{-}1)$$

$$2CO + O_2 = 2CO_2 \qquad (11.3\text{-}2)$$

Shemet 等根据不同温度下控制环节的不同，将碳材料氧化过程分为三类：当温度较低时，氧化过程的控制环节是氧与材料表面碳活性源发生的反应；随着温度的升高，氧化过程逐渐由氧元素在碳材料中的迁移速度所控制；在高温条件下，氧化速度的快慢由氧在材料表面附近的浓度边界层中的扩散速度所控制。Tsung Ming WU 等人也证实了 C/C 复合材料中三种氧化类型的不同，并进一步给出了三类氧化的活化能分别为 178.07、86.94 和 20.9 kJ/mol。

C/C 复合材料的氧化过程在一定程度上还受到纤维及基体类型、编织方式、热处理温度、杂质含量和石墨化程度的影响。不同的工艺制备出的 C/C 复合材料的氧化性能也不同。C/C 复合材料的氧化过程可简述如下：①反应气体向碳材料表面传递；②反应气体吸附在碳材料表面；③在表面进行氧化反应；④氧化反应生成气体的脱附；⑤生成气体向相反方向传递。因为 C/C 复合材料是多孔材料，在外部表面没有反应完的气体通过气孔扩散到材料内部，气体一边扩散到材料内部，一边和气孔壁上的碳原子反应。在低温下，气孔内的扩散速度比反应速度大得多，整个试样均匀地起反应；随着温度升高，碳的氧化反应速度加快，因反应气体在气孔人口附近消耗得多，从而使试样内部的反应量减少。温度进一步升高，反应速度进一步增大，则反应气体在表面就消耗完了，气孔内已经不能反应。也就是说，纤维/基体界面的高能和活性区域或孔洞是 C/C 复合材料中优先氧化的区域，所产生的烧蚀裂纹不断扩大并向材料内部延伸，随后的氧化部位依次为纤维轴向表面、纤维末端和纤维内芯层间各向异性炭基体、各向同性碳基体。C/C 复合材料的氧化失效是缘于氧化对纤维/基体界面的破坏及纤维强度的降低，不断扩展，最终引起材料结构的破坏。

C/C 复合材料的防氧化途径主要有两种：①改性技术，这种技术包括碳纤维改性和基体改性两种；②涂层技术。

2　改性技术

通过改性的方法来提高 C/C 复合材料的抗氧化性能是有限的。纤维改性是在纤维表面制备各种涂层，基体改性是改变基体的组成以提高基体的抗氧化能力。到目前为止，改性技术的研究并没有取得突破性的进展，保护温度只停留在 1 000℃左右，只能用于较低温度下的氧化保护。

2.1　纤维改性技术

C/C 复合材料的氧化多集中于碳纤维与基体的界面处，因此在复合材料内部碳纤维与基体的界面处涂覆一层隔绝层，切断氧进一步向材料内部扩散的通道，在一定程度上可达到抗氧化的目的。

目前，纤维改性最常用的方法是纤维表面涂层技术，纤维涂层方法主要有化学气相沉积法（CVD）等方法。用 CVD 法在纤维表面制备涂层的工艺为：使用热壁反应器或用电流加热方式使得气体在反应器内反应并沉积于纤维表面。沉积过程的控制因素与反应温度、气体浓度和蒸发物质在纤维表面的扩散速率有关。因此，CVD 法制作纤维涂层的主要参数有：反应器内的温度分布、反应剂的浓度和分布、气体速度分布、装置的几何形状、纤维的供料速度、气体的反应动力学、气体反应剂和固体产物的热力学参数和气体的传质系数（扩散率和黏度）等。

S. Labruquere 等人采用 CVD 技术在碳纤维上沉积 B_4C、Si 和 SiC 涂层，再利用 CVI 技术进行致密。实验结果表明：B_4C 先于碳氧化，形成 B_2O_3 薄膜，从而把碳与边界层的氧隔开，有效地遏制了界面处的氧化，当涂层厚度大于 100 μm 时其抗氧化效果较明显。由此可以总结出了碳纤维涂层材料的性能要求：涂层优先于碳氧化、涂层要具有一定的厚度、涂层不与碳纤维反应和涂层氧化后能形成稳定的氧化物等。

表 11.3-1　碳纤维表面的涂层及其制备方法

涂层技术	涂层材料	涂层厚度/μm
化学气相沉积	TiB，TiC，TiN，SiC，BN，Si，B4C，Ta，C	0.1～1.0
溅射	SiC	0.05～0.5
等离子喷涂	Al	2.5～4.0
电镀	Ni，Co，Cu	0.2～0.6
溶胶-凝胶法	SiO_2	0.07～0.15
液相金属转换法	Nb_2C，Ta_2C，TiC-$Ti_4SN_2C_2$，ZrC-$Zr_4SN_2C_2$	0.05～2.0

纤维表面的涂层能防止纤维的氧化、改变纤维/基体界面特性和提高界面的抗氧化能力。但是，在碳材料内部和单根纤维上涂覆涂层相当困难，而且还存在热膨胀系数差异太大产生微小裂纹等一系列问题。其主要缺点是降低了纤维本身的强度，同时影响纤维的柔性，不利于纤维的编织。同时，由于基体没有得到保护，纤维改性抗氧化的寿命还是很有限的。表 11.3-1 列出了碳纤维表面的涂层种类及其常用的制备方法。

2.2　基体改性技术

基体改性技术的具体做法是在合成 C/C 复合材料时，在碳源前驱体中加入阻氧成分，这样阻氧微粒和基体炭一同在纤维上沉积，形成具有自身抗氧化能力的 C/C 复合材料。基体改性技术的阻氧成分选择要满足如下条件：

1）与基体碳之间具有良好的物理化学相容性；
2）具备较低的氧气渗透率；
3）不能对氧化反应具有催化作用；

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

4）不能影响碳基复合材料原有的力学性能。

基体改性技术目前主要有三种：液相浸渍技术、固相复合技术和化学气相渗透技术。

（1）液相浸渍技术

液相浸渍是在C/C复合材料制备完成后将抗氧化剂以前驱体的形式引入基体内，通过加热转化得到抗氧化剂。抗氧化剂可能是氧化物玻璃，也可能是非氧化物颗粒。形成氧化物玻璃的前驱体主要有硼酸、硼酸盐、磷酸盐、正硅酸乙酯等，形成非氧化物颗粒的先驱体主要有有机金属烷类。玻璃抗氧化剂是依靠封填孔隙来防氧化的，因此玻璃的黏度及与C/C复合材料的润湿性至关重要。浸渍形成的抗氧化剂主要有硼酸盐玻璃、磷酸盐玻璃和硅酸盐玻璃三种。硼酸盐玻璃具有理想的黏度和润湿性，可以在较宽温度范围内实现抗氧化，但其容易吸潮、抗蚀性差；由于蒸汽压较高，硼酸盐玻璃的抗氧化温度不超过1 000℃。磷酸盐玻璃具有良好的抗氧化效果，但抗氧化温度很低，一般不超过600℃。硅酸盐玻璃的流动性和润湿性较差，但抗蚀性好，抗氧化温度可达1 500℃。

（2）固相复合技术

固相复合是将抗氧化剂以固相颗粒的形式引入C/C复合材料，抗氧化剂可能是单质元素如Si、Ti、B，也可能是碳化物如BC、TaC和SiC，硼化物如TiB_2和ZrB_2，硅化物如$TiSi_2$和$MoSi_2$，也可能是有机硼硅烷聚合物等。这些抗氧化剂提高基体炭抗氧化性能的机理是利用单质元素或化合物与碳元素反应生成碳化物，这些碳化物及添加的化合物氧化后生成的氧化物与氧不反应，还能阻止氧透过，从而实现抗氧化的作用。

添加不同抗氧化剂的复合材料抗氧化性能有所差异，主要原因是由所生成的碳化物或添加的化合物的性能及晶体结构不同引起的，若生成的碳化物化学活性较高，反应活化能ΔG高，易与氧反应。如图11.3-1所示，B_4C和SiC的反应活化能较C高，可以优先C氧化，生成具有抗氧化作用的氧化物，则抗氧化性能好；在制备过程中，若生成的某些碳化物晶型不完善，晶格畸变而易于氧化或使得氧原子容易透过；或氧化后生成的氧化物晶体结构疏松，无法生成阻氧层，则抗氧化性能弱。

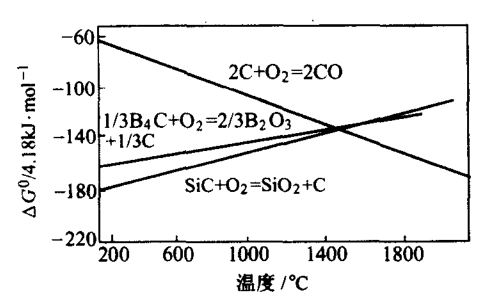


图11.3-1 碳、碳化物和氧反应的Gibbs自由能

在低于1 150℃的有氧环境下，硼及硼的化合物是最好的抗氧化物质，因为它们的存在可以降低碳和氧的反应驱动力。含硼化合物在580℃有氧环境中氧化生成的B_2O_3为玻璃态物质，并且具有250%的体积膨胀和较低的黏度，可有效填充基体的孔隙和微裂纹，包覆基体碳材料上的活性点。宋永忠等利用BN改性碳基复合材料，在BN含量为15%时，可同时保证较好的抗氧化性能和力学性能，如图11.3-2所示。

西北工业大学朱小旗等人，采用Ti、W、Zr、Ta等过渡区金属化合物为添加剂，，通过在材料内部生成多元金属碳化物，形成一种内部的多层梯度防护体系，较好地提高了C/C

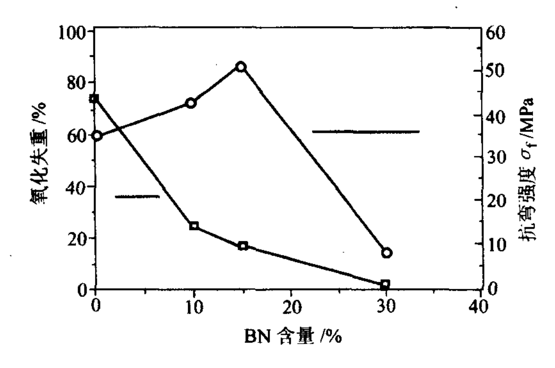


图11.3-2 BN含量对复合材料抗氧化能力（800℃）和抗弯强度的影响

复合材料的抗氧化性能。经过改性后的试样氧化烧蚀率比未改性前降低了75%，氧化开始温度推迟近200℃。

刘其城等人利用基体改性技术，在基体碳中掺入了B4C和SiC两种氧化抑制剂，在没有黏结剂的情况下，以石油生焦作碳源模压生成C/C复合材料，试样在1 200℃下2 h后失重小于2%。试样在氧化10 h，空气流量为50 mL/min^{-1}的条件下，随氧化温度的升高，质量损失逐渐增大，在1 100℃以下其变化均小于1%。

当向材料基体中引入改性剂时，往往会以降低材料的强度作为代价；同时，沉浸在碳复合材料中的陶瓷颗粒在高温时很容易发生碎裂。采用纳米陶瓷颗粒改性则可以避免此类问题。杨尊社等人将SiC分散到碳的先驱体中，在一定温度下两者发生交联并伴随有微型碳球体的生成，最终得到纳米级SiC颗粒增强的碳球体的材料基体。由于在球的表面上Si与C元素结合得非常好，从而保证了碳材料的抗氧化性能。

西北工业大学陈强等将人工神经网络用于改性的C/C复合材料氧化烧蚀的研究，建立了C/C复合材料改性添加剂组成-氧化烧蚀率的BP网络模型。研究结果表明，所建模型较好地反映了添加剂含量与试样氧化烧蚀间的内在规律，预测的氧化烧蚀与实验值的误差小于0.32%。将模型筛选出的最优添加剂配方用于基体改性，试样的氧化烧蚀率下降49.3%。

（3）化学气相渗透（CVI）技术

利用CVI技术可同时在预制体中共渗基体碳和抗氧化物质，达到提高材料抗氧化的目的。目前研究较多的是共渗C和SiC，生成双基元复合材料。现代技术制备的C和SiC共渗复合材料，包括纳米基、梯度基、双元基等复合材料，由于它们突出的热物理性能和化学性能使其成为很有希望的高温材料。

刘文川等人采用两步化学气相渗透法制备C-SiC双元基复合材料，首先在纤维预制体中渗入少量热解炭，然后在多孔C/C毛坯上继续用CVI技术渗SiC直到致密。C-SiC双元基复合材料的特征是：从碳纤维芯部外移由两种不同的基体壳层组成，内层是热解炭，具有粗糙层结构；外层是SiC，各向同性。双元基复合材料C与SiC间的界面，没有发现有微裂缝的存在，纤维和碳层之间以及构成基体的C和SiC之间结合很牢，分析断裂后的样品发现，这些材料最弱的界面是纤维和炭之间的界面而不是C与SiC之间界面。同样尺寸的C/C和C-SiC梯度复合材料样品，在1 000℃静态空气中氧化30 min，C/C材料相对失重为85%，而C-SiC梯度基复合材料相对失重为55%，它们的氧化门槛值分别为500℃和600℃。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

3　涂层技术

由于改性技术不能完全使 C/C 复合材料与氧隔离，防氧化温度和寿命都是有限的，通过改性技术得到的 C/C 复合材料工作温度一般不超过 1 000℃。在更高温度下工作的 C/C 复合材料必须依靠涂层来防氧化。

3.1　碳材料防氧化的发展过程

从 1934 年开始，石墨的防氧化得到了长期广泛的研究，成为 C/C 复合材料防氧化的基础。作为防热材料和摩擦材料的 C/C 复合材料防氧化研究开始于二十世纪七十年代初，并且成功地解决了航天飞机头锥和机翼前沿（1 650℃以下，累计防氧化时间不大于 30 h）及飞机刹车片（1 100℃以下，3 000 起落架次）的防氧化问题。进入八十年代后，作为高温热结构材料的 C/C 复合材料在高性能航空发动机和可重复使用空间飞行器的应用成为 C/C 研究的重点领域，因此，对 C/C 高温长寿命防氧化涂层的研究是目前研究的热点。

3.2　防氧化涂层的基本要求

制备 C/C 复合材料涂层必须同时考虑涂层挥发、涂层缺陷、涂层与基体的界面结合强度、界面物理和化学相容性、氧扩散、碳扩散等多方面的基本要求（图 11.3-3 所示）。这些要求决定了 C/C 材料的防氧化涂层的结构。具体要求可概括为以下几点：

1）涂层具有较低的氧扩散系数；
2）涂层具有自愈合能力；
3）在使用温度范围内蒸汽压低；
4）涂层与基体膨胀系数匹配；
5）与基体有良好的物理和化学相容性。

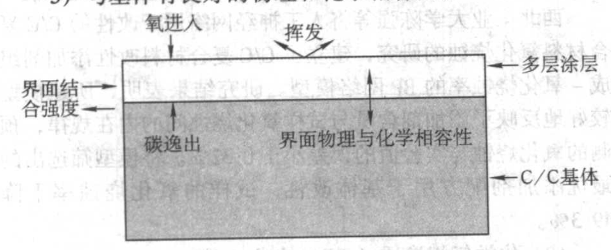


图 11.3-3　影响 C/C 防氧化涂层性能的因素

根据有关文献，图 11.3-4 给出了石英玻璃及多晶氧化物中氧的扩散系数，图 11.3-5 给出了多种陶瓷材料的蒸气压，图 11.3-6 给出了多种耐热材料的线胀系数。

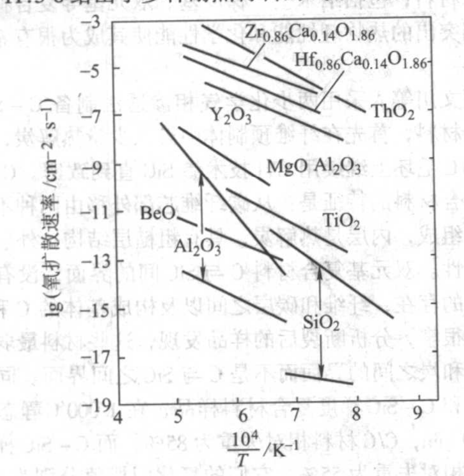


图 11.3-4　石英玻璃及多晶氧化物中的氧扩散系数

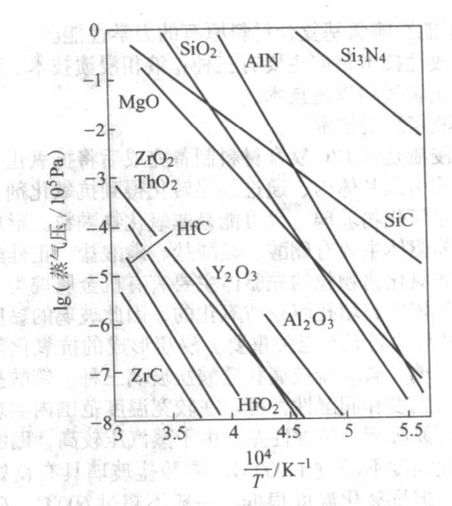


图 11.3-5　陶瓷材料的蒸气压

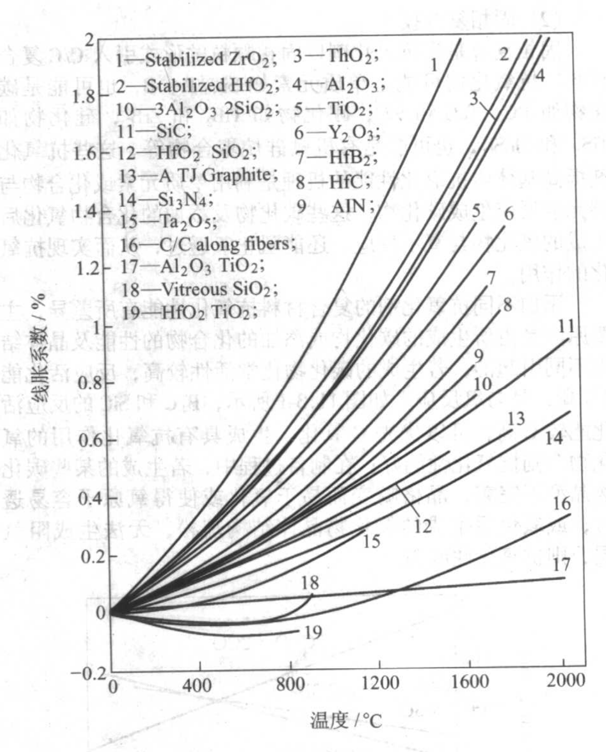


图 11.3-6　各种耐热材料线胀系数比较

3.3　涂层 C/C 的一般氧化特征

涂层 C/C 具有明显不同于 C/C 的氧化特征，这一点可以通过涂层氧化的特征温度加以说明（图 11.3-7）。邓景屹等人的研究研究结果表明：涂层 C/C 氧化的门槛温度（T_T）与 C/C 一样，均为 370℃。涂层一般都是在高温下制备的，这一温度称为涂层制备温度（T_F）。涂层的极限使用温度（T_L）不但与涂层材料的性质有关，而且与涂层的寿命有关。在制备温度以下，涂层因与基体热膨胀失配而产生裂纹的温度称为裂纹生成温度（T_C）。裂纹生成温度到极限使用温度为本征防氧化温度区间，在这一温度区间涂层 C/C 与涂层的氧化行为一致。门槛温度到裂纹生成温度区间除了氧化的活化源减少以外，涂层 C/C 与 C/C 的氧化行为没有本质的区别。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

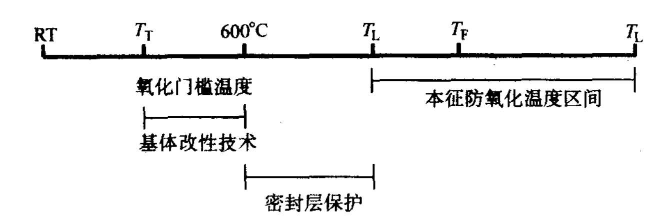


图 11.3-7 涂层 C/C 的一般氧化行为

对于涂层 C/C 复合材料，氧化过程一般分为三个阶段（图 11.3-8）。在低温初始氧化阶段，氧化速率与时间成正比（失重在 20%以下）

$$\Delta m/m_0 = k_{21}t$$

在中温氧化阶段，氧化速率仍与时间成正比（失重在 20%～70%之间）

$$\Delta m/m_0 = k_{22}t \qquad k_{22} > k_{21}$$

在高温氧化阶段，为对数型氧化规律（失重 70%以上）：

$$\Delta m/m_0 = 1 - e^{-k_{23}t}$$

式中 Δm 为重量损失量；m_0 为试样原始重量；t 为时间；k_{11}、k_{22}、k_{12}、k_{22}、k_{23} 为常数。计算氧化速率常数并绘制 Arrenius 曲线（图 11.3-9），发现带涂层 C/C 复合材料的第一阶段（低温初始氧化阶段）的曲线也由两段折线构成，各段活化能均不相同。不同的活化能数值说明随温度升高，氧化机制发生了变化。第一阶段的低温段活化能数值较高。在这种情况下，由于扩散速度大于反应速度，扩散通道内几乎不存在氧浓度梯度，因此，试样内的氧化反应是均匀的，这时整个过程的氧化速率主要由氧化反应速率控制。在转折温度之上的线性氧化阶段以及第二阶段的线性氧化过程，随着反应温度的升高，气固反应速度加快，变得可以和扩散速度相比，甚至超过扩散速度。在这种情况下，氧化不仅取决于氧化反应，还取决于氧通过涂层与基体的扩散过程。在氧化最后阶段，对于带涂层的材料则为对数型氧化规律；对于无涂层材料则为线性氧化规律，氧化速率大大增加。这种情况发生在温度较高，并已形成了大量烧蚀空穴情况下，界面反应速度和扩散速度变得足够大，反应又变为由反应物和产物通过基体或涂层的扩散所控制。

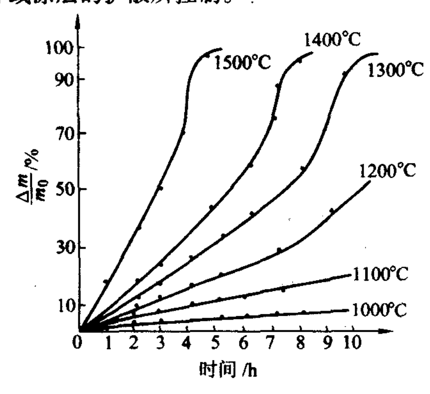


图 11.3-8 带 SiC 涂层的 C/C 复合材料氧化失重率与时间的关系

3.4 涂层的结构

根据抗氧化温度划分，涂层可分为低温涂层（低于 1 000℃）和高温涂层（1 000～1 800℃）。前者主要是 B_2O_3 系涂层，后者则主要是 SiC、$MoSi_2$ 以及高温陶瓷体系。根据涂层形式来分，可分为单一涂层和多层涂层，单一涂层主要用于温度较低、抗氧化时间较短的情况；多层结构的涂层用于高温长时间的抗氧化。多层涂层中不同结构所起的作用不同，从功能上分，主要包括以下几种结构。

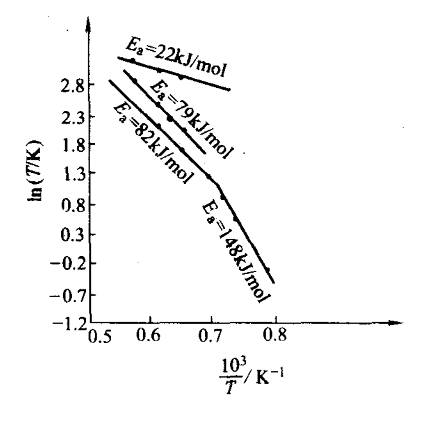


图 11.3-9 带 SiC 涂层的 C/C 复合材料的 Arrenius 曲线

（1）耐腐蚀层

采用 C/C 复合材料制备的零部件一般都工作在高速气流的环境中，高速气流对涂层的冲刷和涂层自身的蒸发，都成为影响涂层使用寿命的重要因素。另外，若涂层的外表面不是致密的，则涂层也将迅速氧化。耐腐蚀层一般需采用致密的、表面蒸汽压低的氧化物陶瓷材料。

根据 Langmuir 的有关自由蒸发的理论可以计算出氧化物表面的最大允许蒸气压力。Sheehan 的计算表明，通常的允许值为 133.322 × 10^{-3} Pa。即使在高速流动的条件下，由于表面滞留边界层的存在，蒸气压的允许值也与计算值相近。表 11.3-2 列出了不同氧化物表面蒸气压达到 10^{-3} mmHg 时的温度。从表 11.3-2 的数据可见，仅从表面蒸气压的角度考虑，所列的氧化物大部分可以作为 1 700℃以下温度范围的耐腐蚀层的候选材料。但大多数的氧化物同时还具有一些其它的性质，使其不适合作为涂层材料。CaO 和 BeO 对湿度十分敏感，BeO 同时还具有剧毒，ThO_2 具有放射性，TiO_2 对环境中的氧浓度十分敏感。虽然 HfO_2 产生裂纹的趋势较 Y_2O_3 小，但 HfO_2 和 ZrO_2 必须经过晶型稳定处理，才能避免在冷热循环中发生破坏性相变。

表 11.3-2 不同氧化物在 133.322 × 10^{-3} Pa 蒸气压时的温度

氧化物	温度/℃	氧化物	温度/℃
HfO_2	2 475	Al_2O_3	1 905
Y_2O_3	2 250	CaO	1 875
ThO_2	2 239	TiO_2	1 780
ZrO_2	2 239	SiO_2	1 770
BeO	2 027	MgO	1 695

（2）氧阻挡层

涂层能否抵抗外部环境中氧的渗入是决定涂层抗氧化特性的关键。即使能生成一个致密的、无裂纹的涂层，由固态扩散引起的氧渗透仍然是一个重要的问题。

热力学计算表明，致密的高纯度 Si_3N_4 和 SiC 涂层可在强氧化性气氛和 1 700～1 800℃范围条件下对 C/C 材料提供保护。但 Si_3N_4 和 SiC 的耐久性依赖于 SiO_2 保护膜的形成，SiO_2 由于其极低的氧渗透率（在 1 200℃时为 10^{-13} g·cm^{-1}·s^{-1}，2 200℃时为 10^{-11} g·cm^{-1}·s^{-1}）是一个极佳的氧阻挡层；氧元素不可能通过完整无损的 SiO_2 层造成材料的氧化。Si_3N_4 和 SiC 的使用温度由材料纯度、相组成和环境条件所决定。

HfO_2、ZrO_2 和 ThO_2 在 1 300℃～1 400℃的温度范围内的氧渗透率为 10^{-9} g·cm^{-1}·s^{-1}，因此其涂层的高温抗氧化能力

较差。Al_2O_3 在 1 800℃时的氧扩散率低于 10^{-9} g·cm^{-1}·s^{-1}；金属铱具有高熔点和低氧渗透率的优点，铱的熔点为 2 240℃，在 2 200℃时的氧渗透率小于 10^{-14} g·cm^{-1}·s^{-1}。综合以上的分析，HfO_2、ZrO_2 和 ThO_2 难以作为氧阻挡层使用，但可以考虑作为耐蚀层使用，铱和 Al_2O_3 的氧渗透率虽然较低，但铱是一种贵金属，并且热膨胀系数与碳材料相差太大，在氧化环境中还会生成挥发性 IrO_3；Al_2O_3 的氧渗透率仍高于 SiO_2，并且 Al_2O_3 在高温会与碳反应。若将耐蚀层和氧阻挡层的要求综合考虑，则在 1 800℃以下，Si_3N_4 和 SiC 具有最佳的综合性能。

（3）密封层

碳纤维具有极低的热膨胀系数，以 T300 碳纤维为例，其轴向为（−0.72～0.932）×10^{-6}K^{-1}，径向为 8.85×10^{-6}K^{-1}。采用高模碳纤维为增强体的 C/C 复合材料的线胀系数在 0～1×10^{-6}K^{-1}范围内。从这方面考虑，SiO_2 具有与 C/C 复合材料相近的线胀系数，但是它在高温会与碳反应，在界面处产生气体 CO，会使玻璃质 SiO_2 变成泡沫或多孔状，从而不能在碳表面直接使用。Si_3N_4 和 SiC 的线胀系数仅次于 SiO_2，但还是 C/C 复合材料（尤其是平行于纤维方向）的 5～10 倍，当材料从高温冷却时，在涂层表面形成拉应力，使涂层表面裂纹的出现不可避免。由于碳材料的氧化起始温度为 370℃左右，即使通过基体改性提高到 600℃左右，仍远远低于裂纹闭合温度。为防止在氧化起始温度与裂纹闭合温度之间的温度范围内氧通过裂纹直接氧化基体，外涂层的内部加一玻璃质密封层是必要的。目前用来封填裂纹的玻璃主要有三类：硼酸盐、磷酸盐和硅酸盐玻璃，但磷酸盐工作温度低，硅酸盐封填效果不够好，硼酸盐易潮解。因此，需要对封填玻璃进行成分优化，例如引入 SiO_2 可以提高封填温度；加入碱土金属氧化物和 B_2O_3 能改善低温封填效果等。

（4）过渡层

过渡层的作用主要为降低涂层与基体或者涂层内部各结构之间的线胀系数的不匹配，同时阻止密封层与基体材料之间的化学反应，从而达到提高界面物理化学相容性的目的。由线胀系数不匹配而造成的裂纹是影响涂层抗氧化效果的另一重要因素，在高速气流冲刷的条件下，这些裂纹不仅提供了氧渗透的快速通道，而且是造成涂层剥落的根源。因此必须先用线胀系数与基体尽可能接近的材料在基体表面生成过渡层，通常是采用化学气相沉积法或固相反应法在基体表面生成 Si_3N_4 和 SiC 层。

3.5　C/C 复合材料抗氧化涂层的制备方法

针对不同的用途的抗氧化涂层，其制备方法是不同的。到目前为止，C/C 复合材料抗氧化涂层的主要制备方法有以下几种。

（1）包埋法

包埋法的基本工艺和成形机理是用几种固体混合粉将 C/C 复合材料包裹起来，然后在一定温度下热处理，混合粉料与试样表面发生复杂的物理化学反应而形成涂层。

与其它方法相比，其优点在于：①过程简单，只需要一个单一过程就可以制备出完全致密、无裂缝基体的复合材料；②从预成形到最终产品，尺寸变化很小；③对任何纤维增强结构都适用；④涂层和基体间能形成一定的成分梯度，涂层与基体的结合较好。但是其有下列缺陷，使得其推广受到限制：①高温下容易发生化学反应使纤维受损，从而影响 C/C 基体的力学性能；②涂层的均匀性很难控制，往往由于重力等因素而使得涂层上下不均匀。

（2）化学气相沉积法（CVD）

CVD 法是制备 C/C 复合材料抗氧化涂层的重要方法之一。其涂层材料是以化合物的方式引入沉积炉内，在一定温度、压力下，各种原料经过分解、合成、扩散、吸附、解吸，在 C/C 复合材料基体表面上生成固体薄膜的过程。由于 CVD 法制备的材料致密、纯度高，而且可以实现对组织、形貌、成分的设计，并且沉积速度可控，所以 CVD 技术得到了人们的普遍关注。

CVD 法种类繁多，分类标准不一。根据沉积压力可分为：常压 CVD、负压 CVD、低压 CVD 和脉冲 CVD 等。根据沉积温度可分为：等温 CVD 和温度梯度 CVD 等。除此之外，还有激光辅助 CVD（LACVD）、等离子辅助 CVD（PACVD）等多种方法。

CVD 法主要优点是在相对较低的温度下，可沉积各种元素和化合物的涂层，可使基体材料避免高温加热而造成缺陷或损伤；同时，利用 CVD 法既可获得玻璃态物质，又可获得完整和高纯的晶态物质涂层；而且，用这种方法所获得的涂层，其化学成分和涂层结构可控。

但是 CVD 工艺过程较难控制，且需在真空或保护气氛下进行。由于 CVD 法是控制气相合成材料，并且过程中有许多化学反应，气相中可能裹附着一些固体颗粒，这种混合物在沉积过程中的流动是一种介于气相和固相颗粒滚动之间的运动，因此确定其运动学黏度就相当困难。还有温度、扩散作用、边界层中的对流、反应热力学、动力学、晶体择优取向等一系列因素对涂层的影响，因此，建立一个定量的数学模型来描述 CVD 过程相当困难。

目前，利用 CVD 法在 C/C 复合材料表面沉积的涂层主要有 SiC、Si_3N_4、BN、ZrC、TiC、$MoSi_2$ 等，其中以 SiC、Si_3N_4 等硅化物涂层最为广泛。

（3）气相渗

以渗 Si 为例，气相渗的工艺原理可解释为：Si 在一定温度下蒸发为 Si 蒸气，Si 蒸气通过扩散进入基体的内部和表面，然后与基体中的碳发生反应生成 SiC；其工艺优点有：炉内的气氛易于均匀，被涂物质各处的反应速度、沉积厚度较一致；工艺简单，操作方便，可以通过改变 Si 蒸气压、沉积时间来改变涂层厚度。工艺缺点是试样受放置影响，而且炉内的 Si 蒸气压达不到理论上的均匀度，易造成涂层厚度的不均匀。

（4）液相法

液相法是将多孔的复合材料基体浸渍在金属有机化合物、烷氧基金属、金属盐溶液或胶体中，然后经过干燥或化学反应使之在加热时分解或反应生成涂层的方法。用这种方法制备涂层时，液相转化成涂层的产率较低，往往需要多次浸渍。Debrunner R E、Wilson W F、Stratre H H 等人在其专利中叙述了这种方法制备抗氧化涂层的细节，包括材料选择、温度、工艺控制等。这种方法不仅适用于特种陶瓷材料，如 SiC、$MoSi_2$、WSi_2 等，而且对于 B_2O_3、SiO_2 等玻璃材料也同样适用。

液相浸渍所用原材料的选用应考虑以下因素：首先能阻止氧气向基体内部扩散；其次原材料具有低挥发性，而且与基体黏结良好；第三能有效地阻止碳原子向外扩散，引起碳热还原反应；最后应与 C/C 复合材料有较好的化学相容性和线胀系数匹配性。

中南大学的易茂中等人采用在 C/C 复合材料基体表面预先浸涂浸渍剂，再涂刷涂层并进行涂层固化处理的工艺方法，可制备出抗氧化性能良好的涂层。预浸涂处理可使 C/C 复合材料的起始氧化温度提高近 200℃，预先涂以磷酸或磷酸+硼酸混合液为主的浸渍剂的 C/C 复合材料在 900℃，2 h 静态氧化质量损失率分别为 0.40%和 0.33%。

成来飞等人提出了液相反应法的抗氧化涂层制备技术，合成的抗氧化涂层均匀连续，致密化程度高。用这种方法制

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

得的 Si-Mo 抗氧化涂层可在 1 650℃下工作 10 h，性能优良。

液相法制备涂层的优点有：涂层制备温度低，对基体强度影响小，界面结合强度高，涂层具有较强的自愈合能力。其工艺缺点有：涂层组成的变化受浸渍液体的组分与基体间的相互扩散过程的规律限制，需消耗大量的保护性气体；另外，利用液相法制备涂层是有条件的，即液相材料与基体要润湿且润湿角小于 60°，只有这样才能保证涂层与基体具有足够的结合强度。

(5) 涂刷法

该方法将涂层材料与黏结剂配成混合料，均匀地涂刷于基体材料表面，直至涂层达到要求的厚度，然后在一定温度下烘干。涂刷好的试件在惰性气氛中高温下烧结即可得到所需涂层。其工艺优点是工艺过程简单，涂层厚度易于控制。该工艺的不足之处在于涂层与基体的结合强度较差，涂层的抗热震性差，且涂层均匀性不易保证。

(6) 等离子喷涂法

等离子喷涂法是继火焰喷涂、电弧喷涂之后发展起来的一种喷涂技术。它是用喷枪产生的等离子流将粉末加热和加速，在熔融或接近熔融的状态下喷向基体表面形成涂层。等离子电弧产生的温度可高达 16 000℃，喷流速度达 300～400 m/s,因而可以喷涂各种高熔点、耐磨、耐热涂层。用该法制备的涂层有较高的结合强度，夹杂少，涂层厚度也较易控制，更适合于陶瓷涂层（如 ZrO_2、Al_2O_3 等）的喷涂。若选用惰性气体介质，还可以减少离子飞行过程中的氧化。但研究发现由于涂层与基体之间热膨胀系数不匹配，以及喷涂过程中涂层中有少量残余氮气、氩气等气体的存在，使涂层中存在裂纹和气孔。黄剑锋等人采用等离子喷涂法在包埋有 SiC 内涂层的 C/C 复合材料上制备了梯度的硅酸钇复合涂层，取得了良好的效果，制备的涂层能在 1 500℃的高温下对基体进行长时间的有效防护。

(7) 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶技术是以金属醇盐为前驱体原料制作玻璃、玻璃陶瓷、陶瓷以及其它无机材料的一种工艺方法。它是在温和条件下，将金属醇盐等原料经水解、缩聚等反应，由溶胶转变为凝胶，然后在较低的温度下烧结成无机材料。溶胶-凝胶工艺过程为：首先将金属醇盐溶于有机溶剂中，然后加入其它组分，制成均匀溶液，在一定温度下反应，使溶液转变为溶胶、凝胶，最后让凝胶经过干燥、热处理和烧结，使之转变为玻璃和陶瓷以及其它无机材料。

用这种方法制备的涂层，虽然在开始制备时涂层均匀性易于控制，但在随后的干燥过程中，由于凝胶收缩大，易使未烧结的涂层剥落或者产生裂纹，致使涂层使用寿命大大降低。黄剑锋等人的研究表明，如果浸涂溶胶后在一定的温度下预先分解处理，可以大大降低涂层的开裂趋势，其制备的 ZrO_2-SiO_2 梯度溶胶-凝胶涂层明显提高了涂层的高温防氧化能力。

近几年，为了满足不同的需要，一些特殊的制备方法也逐步被开发利用，除了前面已经介绍过的七种方法外，还产生了超临界态流体技术。

已经在美国获得专利的超临界态流体技术（supercritical fluid technology），是利用超临界态流体作为溶剂和载体，帮助抗氧化性前驱体对 C/C 进行浸渍，通过热解作用，填补 C/C 内部孔隙缺陷，并在外部形成抗氧化涂层。众所周知，一个化学体系的温度和压力超过一定的临界条件时会形成一种气液共存的特殊物质，即超临界态流体，它具有很多特殊的物理特性。一方面，超临界态流体呈现出很高的溶解能力，可溶解许多常态下认为不可溶的大分子聚合物，而且这种溶解性极大地依赖于温度、压力的变化，很容易控制；另一方面，超临界态流体具有低黏度、高扩散度的特点，几乎没有表面张力的作用，因此它的运送能力很强，可渗透亚微米级的孔隙。该专利的发明者正是利用了超临界态流体的特殊性质，设计了这样一个工艺过程：先在容器内装入前驱体，将 C/C 用玻璃纤维织物包裹好，放入容器中，以免直接与前驱体相接触。对容器进行密封后，充入超临界态流体的气态前驱体，加压升温，至超临界态流体生成，前驱体可溶入其中。保持该状态一段时间，使 C/C 充分浸透，再以一定速度降压降温，进行前驱体的沉积，最后在惰性气氛中热解处理。作为溶剂的超临界态流体，以超临界态下的丙烷来获得；而抗氧化前驱体，选用聚碳硅烷或聚硅甲烷制备 SiC 涂层，用己基硅硼烷制备 B_4C 涂层。超临界态流体技术最大的优点在于它利用了超临界态流体的高运送能力，不仅在外部生成抗氧化涂层，还能深入内部，进行内部孔隙和缺陷的填补，由内而外提高了材料的抗氧化性能。专利文献给出的实例以聚碳硅烷溶于丙烷进行涂层制备。在 160℃、40 MPa 的条件下，超临界态流体形成，前驱体完全溶解，保持 1 h 即可完成浸渍，开始降温降压沉积，其后的热解反应温度为 1 000℃。

3.6 抗氧化涂层体系

(1) 硅基陶瓷涂层

硅基陶瓷涂层是目前研究最深入，发展最成熟的抗氧化涂层体系。它的抗氧化机理是通过在材料表面合成 Si 基陶瓷化合物涂层，其中所含的硅化物先与氧反应，生成氧化硅，形成保护层，阻止材料中的碳结构进一步与氧反应，从而达到抗氧化的目的。

1) 单层硅基陶瓷涂层　SiC 和 Si_3N_4 涂层是目前应用最成熟的抗氧化涂层，通常用 CVD 法制备。由于 CVD 法工艺复杂而且制备周期长，近年来发展了一些替代工艺。Wu Tsung Ming 和黄剑锋等利用液态硅与表层碳的扩散反应以及包埋法制备了 SiC 涂层。Chen MM 等人采用反应烧结工艺，将适量硅粉和环氧树脂混合并涂覆在 C/C 复合材料表面得到预涂层，在 1 800℃烧结制备 SiC 涂层。其余硅化物 WSi_2、$MoSi_2$ 和 $HfSi_2$ 在高温下也可与氧反应生成氧化硅，但由于它们与 C/C 复合材料的热膨胀系数相差太大，不适合直接作为涂层，可将它们和其他与 C/C 复合材料热膨胀系数相差小的陶瓷材料混合作为涂层材料。采用熔浆法合成的 Si-Hf-Cr、Si-Zr-Cr 和 Si-Ti 涂层，其抗氧化温度可达到 1 600℃。具体的制备过程是将高纯度的金属粉末（Cr，Hf）与硅粉按照一定比例混合，加入适量有机物搅拌成料浆，浆体的黏度由加入的有机物的比例来调节，将 C/C 在合成的熔浆中进行浸渍，通过改变浸渍速度来控制涂层的厚度。浸渍好的材料在真空 1 300～1 400℃下进行高温处理，使其在基体表面生成合金涂层，SiC 微粒均匀分布其中，就得到了完整的抗氧化涂层。为保证涂层的完整性，使其具备更高的密度，相同的制作工艺还需要重复一次。用这种方法获得的抗氧化涂层具有组成均匀的特性，其抗氧化能力因而得以提高。

2) 双层硅基陶瓷涂层　《电碳》杂志报道了一种 SiC 纤维复合涂层，制备时先将 SiC 毡覆盖在 3D-C/C 基体材料上，然后浸渍一种碳粉与硅粉均匀分散的料浆，再通过 CVD 沉积 SiC，在复合材料上形成致密的涂层。SiC 纤维毡复合涂层由双层结构组成，内层是多气孔的 SiC/SiC 纤维层，外层为致密的 SiC 涂层，形成的 SiC 纤维复合涂层约 300 μm 厚。由于 SiC/SiC 纤维层线胀系数介于 C/C 复合基体材料与 CVD-SiC 涂层之间，因此，SiC/SiC 中间层在复合材料中起了缓冲作用，从而将由于线胀系数不同产生的热应力致使涂层开裂降低到最低程度。在 1 700℃下恒温氧化曲线如图 11.3-10 所示。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

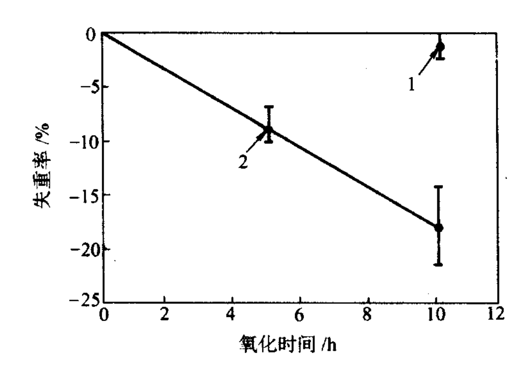


图 11.3-10　CVD－SiC 涂层 C/C 复合材料氧化时间与失重率
（样品在 1 700℃下，$N_2-CO_2-H_2O$ 混合气体中恒温氧化）
1—无纤维中间层复合材料；2—有纤维中间层复合材料

曾燮榕等人研究的 C/C 复合材料 $Si/MoSi_2$、$SiC/MoSi_2$ 防氧化涂层体系具有 1 500℃长时间的防氧化能力，而且涂层对基体的性能影响不大。在 1 500℃时，带 $Si/MoSi_2$ 涂层的 C/C 复合材料长时间氧化失重速率稳定在 2.43×10^{-5} g/（$m^2\cdot s$），242 小时的氧化失重为 0.57%，该质量损失表现为涂层系统自身蒸发损耗，如图 11.3-11 所示。$SiC/MoSi_2$ 防氧化涂层在 1 700℃下氧化 50 h，氧化失重率小于 2%，如图 11.3-12 所示。同时，$Si/MoSi_2$、$SiC/MoSi_2$ 涂层具有良好的自愈合性能和抗热震性能。

3）多层硅基陶瓷涂层　Yaocan Zhu 等人利用渗硅技术（silicon infiltration technology）制得的（SiC/Si_3N_4）/C 功能梯度涂层，使 C/C 复合材料在 1 550℃氧化 20 h 后失重仅为 0.25%。它是将涂裹了硅片的 C/C 复合材料，置于含有氮气气氛的竖直碳炉内加热，当温度超过硅片的熔点，硅与基体碳、氮气三者同时发生反应，就可在 C/C 表面生成（SiC/Si_3N_4）/C 功能梯度涂层。由于 Si_3N_4 拥有与 SiC 相当的耐火性能，而且其热膨胀系数小于 SiC，因此更好地解决了涂层与材料之间热膨胀系数不相匹配的矛盾，提高了涂层的抗氧化能力。

成来飞等人利用液相法在 C/C 材料上得到了可在 1 650℃以上长时间抗氧化的复合梯度涂层，这种涂层的结构是：硅化 SiC 过渡层/CVD-SiC 阻挡层/液相法高温玻璃封填层。按照这种涂层结构制备的 C/C 高温长寿命涂层能在 1 600℃工作 168 个小时以上（图 11.3-13）。

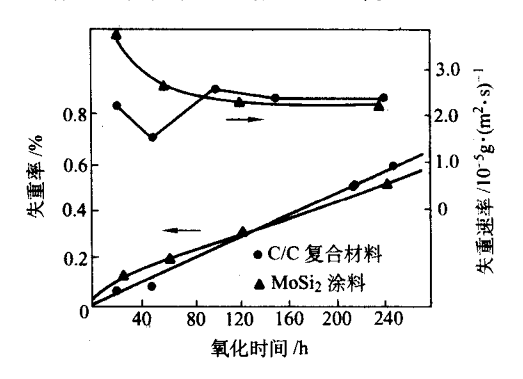


图 11.3-11　C/C 试样和有 $Si/MoSi_2$ 涂层的 C/C 试样在 1 500℃时的失重曲线

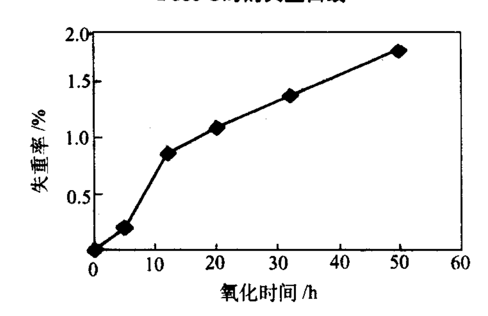


图 11.3-12　带 $SiC-MoSi_2$ 涂层的 C/C 材料在 1 700℃下的失重曲线

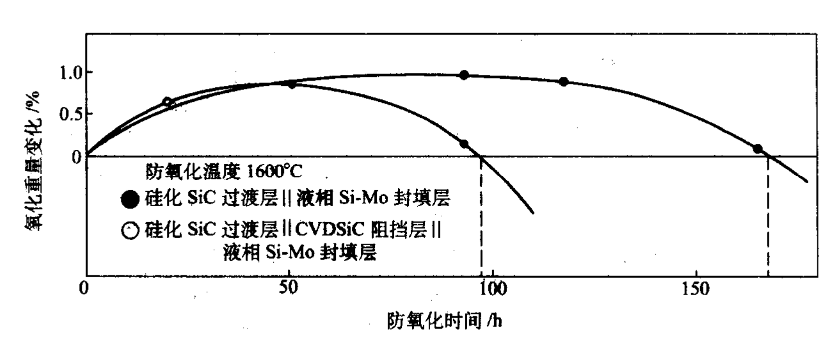


图 11.3-13　带有 SiC/SiC/Si-Mo 涂层的 C/C 材料的氧化失重与时间的关系

黄剑锋等人利用包埋法在材料上制取的 Al_2O_3－Mullite－SiC－Al_4SiC_4 多层涂层，具有优异的抗氧化性能（图 11.3-14），在 1 500℃下氧化 41 h 失重率为 1.41%，该涂层采用 SiO_2、Al_2O_3、Si、C 粉料混合一次包埋 C/C 试件在高温下处理而得；利用 Si、C、SiC、SiO_2、Al_2O_3 等粉料二次包埋 C/C 试件得到 Al_2O_3－Mullite－SiC 涂层，该层 C/C 在 1 600℃下氧化 45 h 失重率为 1.86%（图 11.3-15）。

近期，西北工业大学黄剑锋等人利用原位形成等方法制备成功 SiC/硅酸钇/玻璃复合涂层，该涂层结构致密（图 11.3-16），能在静态空气气氛 1 600℃下对 C/C 复合材料实现 200 h 的有效保护（图 11.3-17），其氧化失重小于 1%。

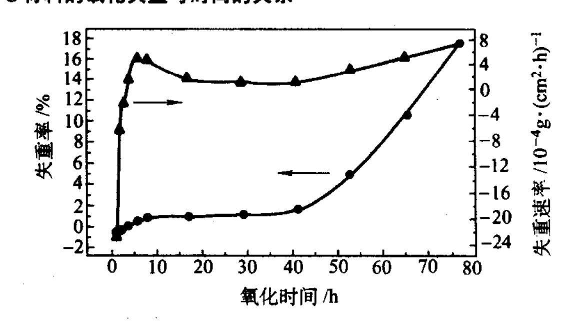


图 11.3-14　Al_2O_3-Mullite-SiC-Al_4SiC_4 多层涂层保护的 C/C 材料在 1 500℃下的氧化失重与时间的关系

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

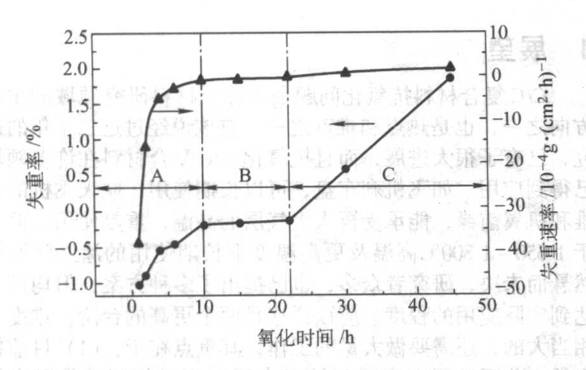


图 11.3-15 Al_2O_3-Mullite-SiC 多层涂层保护的 C/C 材料在 1 600℃下的氧化失重与时间的关系

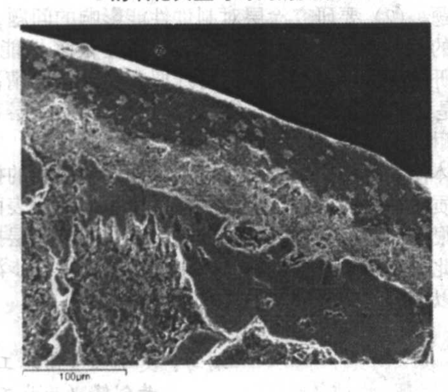


图 11.3-16 SiC/硅酸钇/玻璃复合涂层的断面显微结构

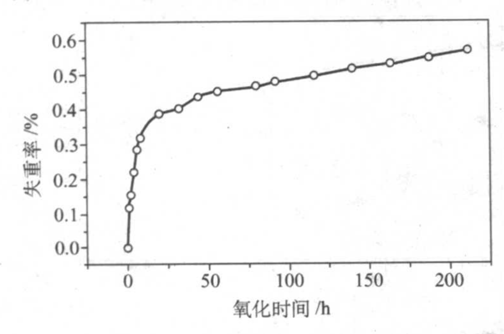


图 11.3-17 SiC/硅酸钇/玻璃复合涂层保护的 C/C 材料在 1 600℃下的氧化失重与时间的关系

(2) 玻璃涂层

由于以硅化物为主要成分的陶瓷涂层与 C/C 复合材料的热膨胀系数依然存在差异，因此，在高温下涂层所产生的裂纹为氧气的扩散提供了通道，使得该类涂层的抗氧化性能减低并最终失效。而玻璃涂层的目的就是能在高温下愈合涂层中的裂纹。

1) 硼酸盐玻璃涂层 硼酸盐玻璃是以 B_2O_3 为主要成分的熔体。但 B_2O_3 在室温条件下，对潮湿环境的高敏感性、高挥发性及润湿性随温度升高而减低的特点，都极大地限制了涂层的抗氧化作用，无法胜任 1 000℃以上的有氧工作。

为了克服 B_2O_3 涂层存在的材料性能难题，发挥更好的抗氧化功效，研究者们对 B_2O_3 涂层进行了改善。先在 C/C 表面用 CVD 法沉积 SiC 层，再用金属氧化物（Na_2O，K_2O，Al_2O_3，CaO 等）及碳化硼制备封填层，在高温过程中上述成分相互反应，生成金属硼化物，其抗氧化温度可达 1 100℃。

由于在高温下，B_4C 及 SiC 先与氧反应，生成稳定 B_2O_3-SiO_2 二元体系，它既可以通过 B_2O_3 的流动性携带 SiO_2 对内层的裂纹进行愈合，又可以形成稳定且致密的阻氧屏障，掩蔽 C/C 复合材料基体表面的氧化反应活性中心，达到双重抗氧化效果，其有效防护温度可以达到 1 200℃。

Federico Smeacetto 等在 SiC-C/C 涂层表面制备了两层结构的硼酸盐玻璃，使得复合涂层的抗氧化能力大大提高。试样在 1 300℃氧化 150 h 后失重小于 1%。

2) 磷酸盐玻璃涂层 磷酸盐作为一种新型无机黏结剂具有无毒、无味、无公害以及良好的高温性能等优点而受到重视。磷酸铝、磷酸钙、磷酸钡、磷酸锌和磷酸锶都是良好的玻璃形成体，它们相互结合可获得所需性能的玻璃。磷酸盐玻璃结构以［PO_4］网络为基础，可能还会有偏磷酸盐环。稳定的磷酸盐玻璃中最重要的组分为磷酸铝。磷酸铝黏结剂的胶凝失水过程非常复杂，目前对其黏结机理还不十分清楚，有待于进一步研究。磷酸铝黏结剂是由磷酸二氢铝、水和磷酸组成的酸性混合物，在加热过程中，逐步失水，先后生成具有优良黏结性能的 $Al_2(HPO_4)_3$ 和 $AlPO_4·2H_2O$，大约在 700℃左右形成 $AlPO_4$，$AlPO_4$ 分子间形成空间网络状结构，使其具有优良的强度。

以磷酸及其盐系列为黏结剂的涂层具有较强的黏结能力，其固化生成产物与涂层粉料和基体具有较好的相容性。一般认为，磷酸及其盐系列的胶结理论主要分为两种：一种是薄膜胶结理论，即酸式磷酸盐受热生成一层薄膜将周围的颗粒包裹起来而促使颗粒粘结在一起；另一种是无机聚合理论，即酸式磷酸盐受热发生聚合作用生成链状分子，在较高温度时形成玻璃态而使颗粒粘结。

磷酸盐涂层原材料价格低廉，涂刷处理工艺简便，并且适用于飞机碳刹车盘的工作温度范围，在飞机碳刹车盘非摩擦面的防氧化研究领域备受青睐。

磷酸盐对 C/C 基体材料有良好的润湿性，可将涂层料浆充分地铺展在基体材料表面，从而封填基体材料表面的孔洞等缺陷，减少了基体材料的氧化活性点及基体材料与涂层系统的热膨胀失配。另外，磷酸受热脱水产生磷酸→亚磷酸→焦磷酸→P_4O_{10}一系列的转变。P_4O_{10}是一种磷氧相互交联的网络架状结构，当其附着在 C/C 复合材料内孔表面时会形成一层薄的内孔涂层。通过外层涂层或涂层裂纹渗入的氧，由于受到 P-O 网状结构的阻挡，无法使材料发生氧化。对涂层表面进行 EDAX 分析表明，涂层表面存在大量的磷，证明 P_4O_{10}在一定的温度下沿着与氧扩散的反方向运动到涂层表面，并与涂层表面的氧化物反应。这一过程实际上会抑制 C/C 材料的氧化。所以，此类涂层系统具有良好的致密性与结合性，其抗氧化性能和抗热震性能均较好。

目前国内部分科研机构在飞机碳刹车盘的抗氧化方面已投入大量资金进行研究，并在磷酸盐涂层的相关理论及实验研究方面均取得了较大的进展。

华兴航空机轮公司杨尊社等人以磷酸和金属磷酸盐为主料，以硼酸和酸溶性金属氧化物为辅料，再加入少量磷酸盐改性剂，采用溶胶-凝胶工艺，在 C/C 试样上形成涂层。带有以上涂层的 C/C 试件在温度为 710℃，空气流量为 200 ml/min 的双管式炉管内氧化 24 h 后，失重率为 4.7%。涂层试件经 710℃、2 min→室温 3 min 循环 50 次，850℃、2 min→室温 3 min 循环 5 次，1100℃、2 min→室温 3 min 循环 3 次的热震试验后，失重率为 0.58%。

中南大学刘槟等人以磷酸、磷酸盐、SiC、SiO_2、B_4C 和含硼化合物等为原料研制了以硅、硼化合物为主的多组分陶瓷混合物涂料。涂覆有该涂料的 C/C 复合材料试样在 900℃氧化 10 h 后，其氧化失重率为 10.37%，试样在空气中 900℃，3 min 室温，2 min 急冷急热，循环 100 次后，氧化失重率为 8.41%。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

西北工业大学超高温复合材料重点实验室C/C复合材料研究中心对磷酸盐涂层也进行了大量的研究，并选用不同的原材料制备了两种磷酸盐涂层。其中，以氧化铝、氧化硼、磷酸铝以及几种酸性氧化物为涂料制备所得的Ⅰ型磷酸盐涂层在静态空气中经650℃氧化30 h后失重率为1.2%；经800℃氧化8 h后失重率为7.07%。以氧化硼、氧化硅以及几种磷酸盐为涂料制备所得的Ⅱ型磷酸盐涂层在700℃温度下66 h静态氧化后的失重率为1.11%（图11.3-18）；900℃，3 min→室温，2 min急冷急热于10 h内循环100次后失重率为1.6%。在氧化试验过程中，Ⅱ型磷酸盐涂层与基体结合牢固，一直保持完好，没有发生剥落，说明该涂料具有耐高温、热稳定性好的优点，适合作为C/C复合材料航空刹车副表面防氧化涂层。

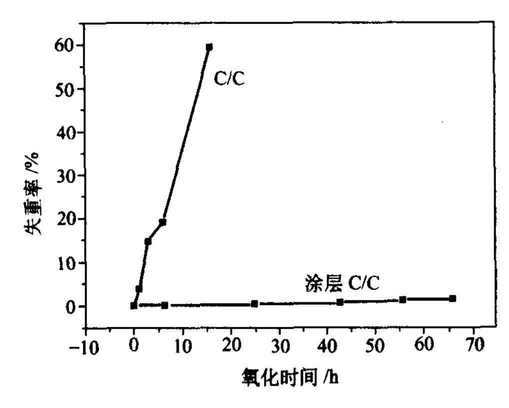


图11.3-18 磷酸盐涂层在700℃温度下静态氧化失重情况

4 展望

C/C复合材料抗氧化问题是国际上材料研究领域的主攻方向之一，也是热点和难点之一。应该说经过近三十年的研究，已有了很大进展，而且抗氧化C/C复合材料在许多领域已得到应用，如飞机刹车盘，可以长期使用；航天飞机的鼻锥和机翼前缘，能承受再入大气层的高温，重复使用。但对于1 650～1 800℃高温及更高温度下长期使用的涂层问题仍然悬而未决，研究者众多，也已提出了多种方案，但均没有达到实际应用的程度。应该说这是两个更高的台阶，难度是相当大的，还需要做大量的工作，其重点在于：(1) 目前提出的一些新涂层大多属于针对小试样而做的试验的研究结果，若真正作为零件涂层，尚需研究其稳定性、均匀性和实用性问题。(2) 要研究涂层对制件性能影响的问题，作为一种实用的涂层系统，绝对不允许以牺牲很多性能为代价。(3) 应研究使用工况对涂层的特殊要求，在很多情况下，C/C零件是要和其它零件配合使用的，这就要求涂层系统能有一定的耐摩擦磨损性能或者一定的结合强度。(4) 应研究零件在具体使用环境中抗氧化特点。如不同气氛中的抗氧化问题和高质流冲刷等问题。在高质流冲刷下，涂层表面的密封层可能很难保持在零件表面，此时将直接影响涂层抗氧化效果。因此，对C/C复合材料防氧化问题还需进一步深入进行研究，以期满足实际应用的要求。

编写：史小红（西北工业大学）
黄剑锋（西北工业大学）
李贺军（西北工业大学）

第 4 章　C/C 复合材料的应用与展望

C/C 复合材料优异和独特的性能促使该材料首先在航空航天和军事领域得到了应用，但随着工艺技术的发展和成本的降低，C/C 复合材料又逐渐在许多民用领域崭露头角，本节简要介绍 C/C 复合材料在航空航天、军事及生物医学方面的应用。

1　C/C 复合材料作为高速制动材料的应用

C/C 复合材料最大的应用市场是飞机刹车片。1976 年，英国 Dunlop 航空公司的 C/C 复合材料飞机刹车片首次在 CONCORD（协和号）超音速飞机上试飞成功，随后 C/C 刹车盘逐渐用于高速军用飞机和大型民用客机作为刹车片，"B－1" 轰炸机采用 C/C 刹车片后，质量由 1 406 kg 降至 725 kg，减轻质量达 680 kg。经过 20 世纪 70 年代到 80 年代孕育成长，到 90 年代已比较成熟，形成一定规模市场，飞机刹车市场每年近 8 亿美元。炭刹车在 2000 年之前只占 25%，而到 2000 年就达到 50%，而且增长速度越来越快。用炭刹车代替钢刹车已是大势所趋。

C/C 复合材料刹车片具有一系列显著的优点。

1）重量轻。C/C 复合材料的密度约为 1.80 g/cm³，而钢则为 7.8 g/cm³，同样体积的 C/C 刹车片仅为钢刹车片重量的 23%。一般大型喷气客机，多载 1 kg 重量每小时飞行就要多消耗 0.070 公斤燃油，以每美制加仑 1.20 美元计，则每多载 1 kg，每小时飞行成本便增加 0.032 美元。远程客机一般每年飞行时间在 3500 小时左右，大型客机采用 C/C 刹车片后可节省重量约 600 kg，因此采用 C/C 复合材料刹车片后每架大型远程客机每年可节省费用为 67 200 美元。对拥有 15 架大型客机的航空公司，采用 C/C 复合材料刹车片后，每年即可节约上百万美元。

2）寿命长。C/C 复合材料刹车片的使用寿命约为钢制动器的 5 倍。如以着陆次数计，钢制动器的使用寿命约为 150～200 次，而 C/C 复合材料刹车片的使用寿命则为 1 000 次左右。Dunlop 航空部就使用钢制动器和 C/C 复合材料刹车片进行过比较，表明 C/C 复合材料刹车盘虽然成本较钢制动器高五倍，但由于使用寿命增长五倍，因此操作成本没有增加，而使用 C/C 复合材料刹车盘后还有减轻重量，增加有效载荷，节约燃料消耗等一系列的优点。表 11.4-1 是 C/C 复合材料刹车片与钢制动器的比较。

表 11.4-1　C/C 与钢制动器的使用比较

项　目	C/C 制动器	钢制动器
飞机最大起飞重量/kg	11 000	10 500
飞机正常着陆重量/kg	7 600	6 600
采用 C/C 制动器后节省的重量/kg	92	
采用 C/C 制动器后增加的有效载荷/kg	592	
估计使用寿命（着陆次数）	1 000	150～200
操作成本	C/C 制动器寿命为钢制动器的 5 倍，成本为钢的 5 倍，总操作成本没有增加	

3）性能好。C/C 复合材料刹车片与钢相比具有高温强度好、热导率高、比热大、热膨胀系数小、每次飞行磨损少和使用温度高等一系列优点。在 1 000℃时钢的抗拉强度仅为 14 MPa，而 C/C 复合材料的抗拉强度达 80～380 MPa，由于 C/C 复合材料热导率比钢高，因此 C/C 制动器比钢制动器散热快，前者的散热率比后者高 30%左右，这对停飞时间较短的民航客机来讲是极为重要的。室温时 C/C 复合材料的比热为钢的 150%，当温度达 1 000℃，C/C 复合材料的比热比钢大一倍以上。室温至 500℃时 C/C 复合材料的平均线膨胀系数仅为钢的 1/4，C/C 复合材料刹车片每次飞行磨损为 0.001 5 mm/（面·次刹车），而钢刹车片则为 0.050 mm/（面·次刹车），钢刹车片每次飞行磨损比 C/C 刹车片高 3 倍以上。钢的使用温度通常在 900℃以下，而 C/C 复合材料可以在 3 000℃下使用，二者的具体比较如表 11.4-2 所示。如前述，C/C 复合材料的一个非常重要的特性是力学性能与热物理性能随温度提高而得到改进，无论抗拉性能、抗压性能、抗弯性能都随温度升高而提高，而热导率、比热容等也随温度提高而增加。而金属材料，无论是钢、铁、钛等，随温度提高力学性能都明显下降。图 11.4-1、图 11.4-2 分别是 C/C 复合材料比热容和抗弯强度与温度的关系，可见比热容在 2 000℃时约为室温下的一倍，抗弯强度在 1 000℃时也较室温增加 50%以上。

表 11.4-2　C/C 制动器与钢制动器性能比较表

性能		C/C 制动器	钢制动器
材料密度/g·cm⁻³		1.8	7.8
抗拉强度/MPa	室温	70～240	600
	1 000℃	80～380	14
热导率/W·（m·K）⁻¹		63/200	79
比热容/J·（g·K）⁻¹	室温	0.752 4	0.501 6
	1 000℃	1.045	0.501 6
线胀系数（室温～500℃）/10⁻⁶K⁻¹		2	8
每次飞行磨损/mm		0.001 5	0.050
使用温度/℃		3 000	900

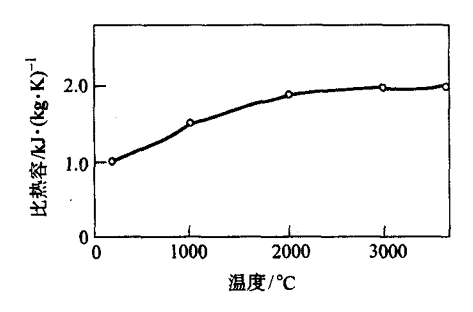


图 11.4-1　C/C 刹车片比热容与温度的关系

4）可超载使用。C/C 复合材料刹车盘的优点不仅在于重量轻、寿命长、性能好和节省费用，一个重要特点是在紧急情况下，C/C 复合材料刹车盘可以超载使用。1981 年 8 月一架 CONCORD（协和号）客机从纽约肯尼迪机场起飞，但飞机一个轮胎因外物破坏而出现故障，起飞滑行时，这个轮

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

图 11.4-2 C/C 复合材料刹车片抗弯强度与温度的关系

胎旁边的一个轮胎亦告失灵，飞机只得利用余下的 6 个制动器，被迫在每小时 164 海里速度下紧急制动，而且成功地刹车停住，事发时每个制动器至少达到 1 650℃高温。事后检验发现，钛制转矩管已有部分出现熔化，而 C/C 复合材料制动器还是经受住了这个考验，避免了一场事故的发生。C/C 复合材料制动器能抵受大能量的另一个证明是 Dunlop 航空部对麦克唐纳道格拉斯公司 AV8B 的 C/C 制动器进行测试时所得到的数据。通常设计中断起飞的载荷约为 2.5×10^6 J/kg，为确定 C/C 制动器的极限能力，试验能量不断提高，在 3.5×10^6 J/kg 的水平下，C/C 复合材料制动器仍能成功地中断起飞，充分显示出 C/C 制动器超载运转的能力。而钢制动器在超载中断起飞急速刹车后，各制动盘有熔合到一起的倾向，甚至会失去制动器的作用。

(1) 国际应用情况及市场简介

国际市场调查 C/C 材料总的市场分类见表 11.4-3。

表 11.4-3 C/C 市场分类

应　用	占总的百分比/%	
	用量	价值
飞机刹车片	63	31
火箭喷管	14	31
鼻锥和耐烧蚀材料	11	37
其他	12	1

国际 C/C 复合材料市场被少数发达国家所垄断，在军品方面，固体火箭喷管、载人航天热防护以及发动机等部件，由于保密，目前还形成不了公开市场；民品方面，主要是刹车片，各国竞争相当激烈，美国从事 C/C 刹车盘生产的有：Hitco 公司、联信公司下属的 Bendix 公司、ABS、B. F. Goodrich 以及碳化硅公司、联合碳化物公司，其中 Hitco 和 Bendix 规模最大，法国研制生产 C/C 刹车装置的有：欧洲动力装置公司（SEP）、Messier－bugatti 公司、AEROSPATIALE（国营宇航公司），其中欧洲动力公司的产品 SEPCARB 已经用于 Mirage（幻影）2000、Mirage 4000、Mirage F1 等机型，Messier－Bugatti 公司主要为空中客车系列飞机提供 C/C 刹车装置。法国研制生产 C/C 刹车装置的有：欧洲动力装置公司、Messier－bugatti 公司、洛林碳业公司，国营宇航公司，其中欧洲动力公司的产品 SEPCARB 已经用于幻影 2000、幻影 4000、幻影 F1 等机型，Messier－Bugatti 公司主要为空中客车系列飞机提供 C/C 刹车装置。德国从事 C/C 刹车材料生产主要厂家是 SGL Carbon 公司，英国从事 C/C 刹车材料生产主要是 Dunlop（邓禄普）公司，该公司起步较早。但是目前市场占有率最高的是美国 Hitco 公司、Bendix 公司、法国的 Messier－Bugatti 公司。

下面把美国 Hitco 公司、法国 Messier－Bugatti 公司、德国 SGL Carbon 公司和英国 Dunlop 公司的情况介绍如下。

1）Hitco 公司　Hitco 公司从最基本的原材料做起，生产碳纤维、碳毡、碳织物、二氧化硅织物、针刺毡、柔性石墨等。它是目前世界上具有最大生产制造 C/C 复合材料能力的联合企业。该公司称：30 多年来，他们的 C/C 一直领导世界工业潮流，是他们第一个把 2DC/C 用在高性能固体火箭喷管出口锥上，也是他们最先倡导在飞机摩擦领域应用 C/C，还是他们率先把抗氧化 C/C 用在航空发动机上。他们的材料性能、设计及制造方法根据不同的应用都有最好的搭配，多年来的研究与发展为碳复合材料在工业各领域应用铺平了道路。

2）Messier－Bugatti 公司　这是一个跨国性的联合公司，它的总公司是 SNECMA，主要承担国家战略防御系统各项任务。Messier－bugatti 除了在本国开展业务外、已和美国、英国、加拿大、新加坡等建立了联系，1968 年他们首次将碳刹车用于商业飞机和军用飞机，从此开辟了碳刹车新纪元。此后 Mirage 1、Mirage 2000、Falcon900、Falcon2000 都相继选用 Messier－Bugatti 的碳刹车；1985 年空中客车 A310、300 和 A300－600 也选用了碳刹车；SNECMA 下属的 SEP 公司与 Alsthom 公司 1985 年联合创建了一个新的企业，称为“Carbone Industrie”，该企业于 1997 年正式合并到 Messier－bugatti，如今它已成为世界上碳刹车的最主要供应商。2000 年 5 月 16 日 Messier－bugatti 宣布在美国肯塔基州 Walton 又建成了一个刹车片厂，称为 A－Carb 工厂。该厂占地 36 公顷，工厂建成之快令人感到惊奇，从买地到建厂投产总共只花了一年半的时间，一期工程投资 3 000 万美元，年产量达 100t。该公司工作范围包括预制体制作、防氧化涂层、炭化、致密化、热处理和加工等。目前 Messier 在国际刹车市场的占有率达 30%，有 1 300 架喷气客机、145 条航线使用他们的产品，每天总着陆次数约 16 000 次，每隔 5 s 一次。服务网点遍及全球。世界各地从业人员 1 500 名左右。表 11.4-4 给出 Messier 碳刹车开发进展情况。

表 11.4-4 国际市场 Messier－Bugatti 刹车片开发进展

民用飞机			
飞机制造商	飞机型号	碳刹车材料牌号	开始使用年限
空中客车	A300	SA3D	1985
		Sepcarb Plus	1999
	A310	SA3D	1985
	A319/A320	Sepcarb	1996
	A319/A320	Sepcarb Plus	1999
	A321	SepcarbTM	1993
	A330	SepcarbTM	1994
	A340	SepcarbTM	1995
波音	767－300/200	Sepcarb	1999
军用飞机			
MIR2000		炭刹车	1982－12－9
Rafale		炭刹车	91 年 5 月第一次飞
Rafale		炭刹车	91 年 12 月第一次飞

3）SGL Carbon 公司　这是德国的一家跨国公司，1997 年 7 月 22 日该公司在德国 wiesbaden 宣布它已独家占有了美国的 Hitco 技术，Hitco 与 SGL 联合，大大强化了 SGL Carbon 在美国碳复合材料市场的地位。1977 年 SGL Carbon 销售额近 8000 万德国马克，它们的产品范围很广，从航空到汽车、能源、化工、半导体等领域都有涉足。SGL Carbon 在世界各地的生产厂家已超过 25 个，销售和服务网点遍布世界 90 多

个国家，美国、英国和德国是他们的主要投资者。虽然 SGL Carbon 的主导产品是碳和石墨，但在复合材料方面在世界上也占有举足轻重的地位。他们的飞机刹车片从军品到民品都得到了生产许可证。在火箭喷管制备方面，基于 35 年的经验，他们已成为美国固体火箭喷管最大的独立制造商，该公司产品成功地应用于 Lockheed Martin（洛克希德·马丁）公司研制的 Delta Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ系列及 Titan（大力神）Ⅳ、Trident（三叉戟）D－5、Militia（民兵）等固体火箭推力系统。此外，还有 5 大名牌产品，即“SIGRABOND”（C/C)、“SEMICARB”（C/C)、“CERACARB”（SiC/C)、“SIGRASIC”（C/SiC)、和“GlisCarb”（C/C）供广大用户选择，这 5 大产品性能各异，可广泛应用于冶金、化工、航空航天、原子能、半导体、汽车等领域。

4) Dunlop 公司　Dunlop 航空部的 C/C 复合材料研究始于七十年代初期，采用 CVI 工艺制成的 C/C 复合材料刹车片密度达到 1.8 g/cm³ 以上，C/C 复合材料的研究主要围绕飞机刹车片，用作 CONCORD（协和号）飞机的刹车盘，发展历史大致如下：

1971 年，展示了供 CONCORD（协和号）用的世界上第一个 C/C 刹车盘。

1972 年，C/C 刹车盘成功地模拟 CONCORD（协和号）飞机全部中断起飞时的安全要求。

1972 年，C/C 复合材料刹车片在 Toulouse 上首次通过鉴定试验。

1973 年，世界上首次把 C/C 刹车盘用于飞行航线上的 Super VC10 飞机。

1975 年，新建化学气相渗积（CVI）C/C 复合材料工厂投产。

1976 年，采用 DunlopC/C 复合材料刹车盘的 CONCORD（协和号）飞机投入超音速飞行航线服务。

1981 年，装备 C/C 复合材料刹车盘的 BAe146 客机进行首次飞行。

1982 年，德尔塔（Delta）航空公司确定 DunlopC/C 刹车盘用于波音 757 客机。

1983 年，Dunlop C/C 刹车盘用于 ACA（Agile Combat Aircraft）战斗机。

1984 年，装备 Dunlop C/C 刹车盘的波音 757 客机进行首次飞行。

1986 年，Dunlop 航空部以 C/C 刹车盘供应 Aerospatiale/Aeritalia ATR 72。

1986 年，装备 Dunlop C/C 刹车盘的 BAEATP 和 EAP 进行首次飞行。

为了满足对军用飞机和民用客机日益增长的要求，Dunlop 航空部不断提高对 C/C 刹车片的性能要求，C/C 复合材料的密度已经提高到 1.80 g/cm³ 左右，抗拉强度要求 > 70 MPa，抗压强度 > 120 MPa，抗剪强度 > 10MPa，对热导率、热膨胀等热物理性能也有一定要求，详见表 11.4-5。

表 11.4-5　Dunlop 航空部对 C/C 刹车片的要求

性能	单位	要求值	备注
密度	g/cm³	1.80	
抗拉强度	MPa	70	平行方向
抗拉模量	GPa	30	平行方向
抗压强度	MPa	120	平行方向
抗剪强度	MPa	10	
热膨胀	%	0.2	平行方向
		1.5	垂直方向
热导率	W/（m·K）	8～20	热处理前
		30～120	热处理后

Dunlop 航空部 C/C 复合材料工厂的 CVI 工艺采用天然气，沉积温度约 1 000℃，压力为 50 毛（1 毛 = 133.32 Pa)。为了克服 CVI 工艺周期比较长的缺点，Dunlop 采用大容量感应炉和大批量一次投入的方法，在直径 2.74 m 的大型 CVI 感应炉中一次投入的 C/C 复合材料刹车片毛坯为 2 000 个。化学气相沉积至一定密度后需要进行机加工，然后再进行化学气相沉积，再加工……，具体沉积/加工循环次数根据不同对象、不同要求而异，CONCORD（协和号）客机用 C/C 刹车片的沉积/加工循环次数为 6，向 McDonnell Douglas（麦克唐纳·道格拉斯）公司提供的 AV8B 则仅需要重复 3 个循环。当 C/C 复合材料刹车片达到要求密度后，为了调整结构性能进行石墨化处理，石墨化处理后 C/C 复合材料的热导率增加，通常在石墨化处理前 C/C 复合材料的热导率在 8～20 W/（m·K)，石墨化处理后增加到 30～120 W/（m·K)，而力学性能则降低 30% 左右，例如抗弯强度在石墨化处理前约为 120 MPa，而石墨化处理后则降至 85 MPa。Dunlop 航空部 C/C 复合材料工厂采用的石墨化温度为 2 500～2 700℃。

根据不同的要求，Dunlop 航空部 C/C 复合材料工厂生产 CA7、CA8、CB6、CB7、CC3 和 CD4 等不同牌号的 C/C 复合材料，CA7 与 CA8 是转动 22.5°组合铺层，CA7 为未经过石墨化处理的，CA8 则经过石墨化处理。CB5 和 CB7 是 0°/90° 0°/90°组合铺层，CB5 是未经石墨化处理，CB7 则是石墨化处理后的材料。CC3 也为 0°/90°0°/90°铺层。CD4 是纤维单向增强 C/C 复合材料。Dunlop 航空部生产的各种 C/C 复合材料的牌号与性能详见表 11.4-6。

表 11.4-6　Dunlop 公司 C/C 复合材料的牌号与性能

性能	单位	牌号						备注
		CA7	CA8	CB5	CB7	CC3	CD4	
密度	g/cm³	1.75～1.80	1.75～1.80	1.70～1.75	1.70～1.75	1.75～1.80	1.80	
抗拉强度	MPa	75	55	80	70	129	250	平行方向
抗拉模量	GPa	30	30	40	35	60	70	平行方向
抗压强度	MPa	150	100	170	130	190	350	平行方向
		110	100	110	100	130	130	垂直方向
抗压模量	GPa	20	15	20	15	30	60	平行方向
		2.0	1.9	2.0	1.9	3	2	垂直方向
抗弯强度	MPa	120	85	135	120	250	400	平行方向
抗弯模量	GPa	28	28	30	29	50	70	平行方向
抗剪强度	MPa	17	9	17	12	25	10	
热导率	W/(m·K)	20	120	25	150	30	40	平行方向
		8	30	8	40	9	9	垂直方向
热膨胀	%							平行方向
		0.06	0.05	—	—	—	—	室温～500℃
		0.2	0.2	—	—	—	—	室温～1000℃
		0.3	0.3	—	—	—	—	室温～1500℃
								垂直方向
		0.7	0.6	—	—	—	—	室温～500℃
		1.3	1.2	—	—	—	—	室温～1000℃
		1.7	1.6	—	—	—	—	室温～1500℃

（2）国内应用及市场简介

我国碳刹车市场，1995年统计有132架民航客机，需刹车片10 608片，价值22 541万元人民币，2000年我国民航客机增加到300架。飞机刹车片的数量需求约25 000片左右，约合100吨C/C，总价值5亿元人民币左右，刹车市场需求很大。国内最早目前从事航空刹车研究的是华兴航空机轮公司，1972年兰州炭素厂与兴平514厂合作开展飞机刹车片研究，1977年进行国内第一套扇形片结构碳盘大样惯性台模拟刹车试验，1983年进行国内第一套整体结构碳盘大样惯性台模拟刹车试验；1986年碳刹车机轮研制被列为国家"七五"科技重点攻关项目，近年来越来越多的科研单位开始研制和生产C/C刹车片。进入20世纪90年代以来，由于国内碳刹车盘的研制技术已经取得长足进步，军用飞机换装碳刹车盘的时机业已成熟，开始陆续为我国军机的主要机种换装碳刹车盘。目前华兴航空机轮公司已为多型飞机装备了C/C刹车盘，还为A300、A310飞机翻修碳刹车盘。中南大学自1998年起开始投入大量资金从事C/C飞机刹车盘的批量生产工作，另外航天四院43所、航天703所、西北工业大学、烟台冶金新材料研究所等单位也具有很强的研究与生产能力。

2 C/C复合材料作为航空发动机高温结构件的应用

将C/C复合材料作为高温长时间使用的结构材料方面，尤其是用于航空发动机的热端部件是C/C复合材料研究的焦点之一。随着推重比增加，涡轮前进口温度不断提高，当航空发动机推重比达到15～20时，其热端工作温度高达2000℃，要求材料的比强度比目前高五倍，在如此苛刻的条件下，除C/C材料外其他材料都已无能为力。此外，一旦采用C/C复合材料，由于其比重低，可以使发动机本身的重量大大降低，自然可以提高推重比，而且由于减少了冷却空气消耗，进而会使发动机效率得以提高。因此世界各发达国家研究新一代高推比航空发动机无一不是把C/C复合材料作为高温关键材料来考虑的。可以说哪个国家能够完全解决C/C复合材料的问题，哪个国家就享有了发展高性能发动机的主动权。

根据资料报道的情况，Hitco公司已制成鱼鳞片；LTV公司制造出了涡轮叶片和涡轮盘整体部件，并在1 760℃温度下进行了地面超转试验；通用电气公司JJD验证机低压涡轮部分用C/C材料制造出涡轮叶片和盘整体部件，运转温度1 649℃，比一般涡轮高出555℃，且不用气冷，现已试验成功。美国Rohr公司与Allied Signal（爱理德·西格诺）公司Garret（加雷特）发动机分公司签定合同，对低价格C/C复合材料涡轮转子叶片的材料和工艺进行研究，并进行发动机实验。但目前转动件均未进入应用阶段，已使用或试验的部件如下。

（1）挡火板

小型涡轮喷气式发动机主要用于军事教练机、靶机、无人驾驶飞机和导弹，因金属燃烧罐不能阻止气体进入相邻区域，在喷气涡轮发动机上频频失败，因此需要为发动机燃烧罐寻找一种隔热保护套筒材料，该材料应能使燃气维持2 min左右使飞行员能关闭发动机。C/C材料具有良好的热性能，因此被用作套筒材料，1970年C/C材料首次被应用在涡轮喷气发动机的燃烧罐上。

（2）排气系统

未来军用飞机要求推力/质量比（推重比）更高、有俯角与仰角推力矢量控制装置、隐身性能良好等。带外涂层的C/C材料在燃气涡轮发动机的应用能满足战斗机的这些要求。美国早在1978年就首次制备喷管板、密封垫和衬里实物模型，1983年开始根据性能要求设计材料并制备全尺寸的部件，而后进行了测试。热试车试验在美国F－100发动机上进行。到1991年，一个涂层C/C喷管板在发动机上的测试时间已经超过1 300 h 5 100次加力循环及相当于2 100 h的飞行时间。最好的部件是一种含有碳化硅涂层或氮化硅涂层的2D碳纤维增强沥青和树脂炭基体的复合材料。有一个F－100轴对称喷管用了碳化硅涂层2DC/C铰链板内衬，该铰链板内衬比用传统材料制成的轻38%。

（3）燃烧室

如果推进剂能在接近理想配比的条件下燃烧，那么可以使单位气流的推力达到最大而不需要加力燃烧就能达到超音速的效力，因此提高推力和降低重量都能使超音速的持久性大大改善。C/C燃烧室可承受更高的燃烧温度并使冷却气体的用量最小。1984年设计制造了碳化硅涂层C/C复合材料燃烧室部件。1986年涂层C/C燃烧室部件在气体温度高达1 343℃条件下累计工作时间超过163 min，且性能令人满意。

（4）自润滑轴承

1996年美国制备了C/C轴承套，将内径30 mm的滚珠轴承安装在其中并以35 r/min的转速运行32小时，工作温度为399～510℃，推力负荷为46～182 kgf。在如此苛刻的工作环境下滚珠轴承元件首次表现出稳定的性能。

（5）叶片

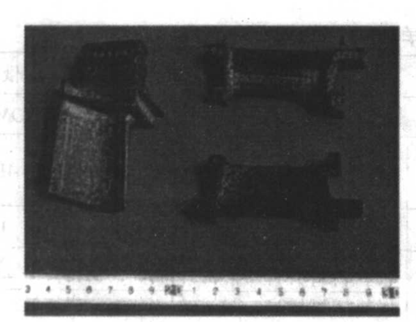
由于未来的发动机的进口温度期望达到1 700～1 800℃。这样，未来的发动机叶片的最佳选材就是C/C复合材料，因此各国对此也加紧研究，但公开报道的研究进展不多，1993年，日本空间与宇航科学研究所对航空用冲压式空气喷气发动机涡轮C/C叶片进行了测试，这种C/C涡轮叶片是通过专门设计的预制体经热压渗浸工艺制备的，测试是在实际的载荷与转速下进行的。西北工业大学也制备了二向和三向C/C复合材料涡轮叶片样件。

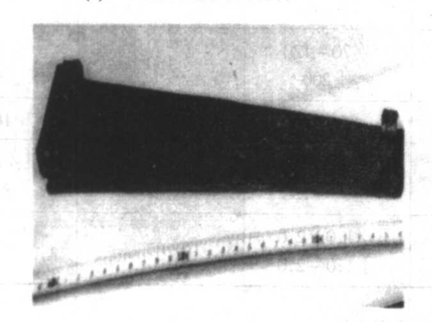
（6）旋转门换向器

1981年Hurel－Dubois提出推力换向器，也称之为旋转门换向器，与一般换向器相比，具有使用方便、重量轻等优点。1991年，Jouan J. 研究了这种换向器的在Rolls－Royce发动机的应用，这种换向器将用于MD11和Airbus A330飞行器。1992年CEC Joint研究中心的Matera. R和Merola. M研究了C/C复合材料换向器的高温性能。

国内从事这方面研究工作的主要是西北工业大学，自"八五"以来一直在从事这方面研究工作，并取得了很大进展，已制备了叶片样件、四向编织微型发动机尾喷管、内锥体、高温保护套管、调节片等零件，制备的2DC/C复合材料室温弯曲强度达到393 MPa，1 700℃下弯曲强度高达592 MPa，制备的具有防氧化涂层的C/C复合材料在1 650℃的静态空气中的保护能力达到200 h。在1 300℃和1 500℃燃气冲刷条件下的保护能力超过30 h。研制的部分样件和试车件如图11.4-3所示。

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET


(a)C/C复合材料叶片样件


(b)C/C复合材料调节片样

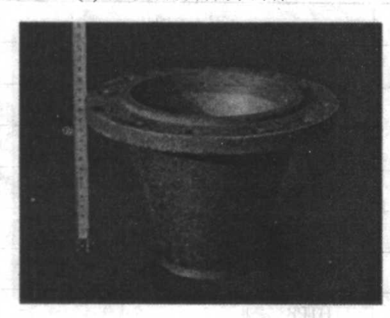

(c)C/C 复合材料喷管试验

图 11.4-3　西北工业大学研制的部分 C/C 样件和试验件

3　C/C 复合材料作为固体火箭发动机抗烧蚀材料的应用

(1) C/C 复合材料喉衬的应用情况

固体火箭喷管由于要承受高达 3 500℃的燃气温度，且液、固体粒子冲刷，高温燃气的化学腐蚀，因而工作环境极为严酷。由于没有冷却系统，燃气的高温必须由其自身承担，特别是喉衬部分工作环境最为恶劣，且要求其尺寸不能因烧蚀冲刷而变化。否则喉径变大，压力随之下降，而压力下降，推力则下降，这是不能允许的。

20 世纪 50 年代，第一代喷管多采用高强石墨作为喉衬。60 年代，以 Militia（民兵）导弹为代表的喷管多采用钨渗铜、渗银材料作为喉衬。由于 C/C 喉衬密度低，约为 1.75～1.90 g/cm^3，是钨渗铜喉衬的 1/8～1/10，且可根据不同的要求进行设计，其断裂因子为石墨的 10～20 倍，膨胀系数小，在 2 000～2 400℃仅为（4～5）$\times 10^{-6}$/℃，热导率可根据密度调节，可耐 3 800～4 000℃的高温，抗 H_2、CO、CO_2 等气体的腐蚀，在星角装药的发动机中喉衬烧蚀均匀，无腐蚀台阶、凹坑，更可贵的是在 2 500℃以下随着温度的升高强度上升。从事固体火箭发动机研制生产的国家从 20 世纪 70 年代初陆续采用了 C/C 喉衬，由此使发动机的冲质比、可靠性大幅度提高。同时从小尺寸的喉衬逐渐过渡到大型喉衬。开始时 C/C 喉衬内径仅为 ϕ60～80 mm，主要用于星系小型发动机，进而达到 ϕ100～200 mm。到了 90 年代，以法国 Ariane 5（阿里安 5）号为代表的固体火箭喷管大型 C/C 喉衬内径尺寸达 ϕ900 mm，外径达 ϕ1 060 mm。俄罗斯的 C/C 喉衬内径达 ϕ800 mm，外径 ϕ1 000 mm。

C/C 喉衬的成形工艺有多种方法，如整体碳毡、碳布预氧毡叠层针刺、三维编织、四维软硬混编、四向软编、四向硬编等，其编织密度为 0.6～0.9 g/cm^3，碳毡密度 0.12～0.15 g/cm^3。根据要求不同可预先设计编织体的各向纤维含量。C/C 喉衬的复合工艺有液态树脂沥青浸渍、炭化，CVI 等。高温处理方法有真空石墨化、充气保护石墨化。这些方法可交叉使用和循环使用，从而达到预定的热物理、机械和动态烧蚀性能指标。

C/C 喉衬材料自 1963 年开始研制出来，其应用已经历了三代，目前正在进行第四代 C/C 喉衬材料的预先研究，其工艺特点、性能指标及应用情况详见表 11.4-7，表 11.4-8，表 11.4-9。

表 11.4-7　国外 C/C 喉衬材料预制体、致密化工艺特点

代次	国别	公司	预制体		致密化工艺
			碳纤维	织物类型	
第 1 代	美国	Thiokol		2D 织物	酚醛树脂浸渍固化－炭化/石墨化
	法国	SEP	黏胶丝	2D 织物	糠醛树脂浸渍固化－炭化/石墨化
		FMI	T300	3D 织物	15V 沥青 HIPIC/石墨化（650℃/103.54 MPa）
第 2 代	美国	AVCO	T300	3D 织物	15V 沥青 HIPIC/石墨化（650℃/35 MPa）
		GE	T300	3D 织物	15V 沥青 HIPIC/石墨化（650℃/103.54 MPa）
	法国	SEP	EHMS	4D 织物	沥青 HIPIC/石墨化（650℃/70 MPa）
第 3 代	美国	Morton	AS4	4D 织物	15V 沥青 HIPIC/石墨化（650℃/103.54 MPa）
		Thiokol	AS4	4D 织物	15V 沥青 HIPIC/石墨化（650℃/103.54 MPa）
	法国	SEP	Novoltex 织物/3D 织物		CVI 致密化/石墨化
第 4 代	美国	AVCO		3D 织物	快速 CVI 致密化/石墨化
	法国	SEP		3D/4D 织物	基体碳中添加 TaC、HfC 改性
	俄罗斯	КОМПОЗИТ		3D/4D 织物	喉衬内型面 TaC、HfC 涂层，渗 Cu

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

表 11.4-8 国外 C/C 喉衬材料的力学热学性能

国别	美国		法国			俄罗斯
公司	AVCO	GE	SEP			КОМП03ИТ
类型	3DC/C MX 一级	4DC/C	2DC/C	4DC/C	3D Novoltex C/C	4DC/C
密度/g·cm^{-3}	1.87 - 1.92	1.92	1.35 - 1.60	1.85 - 1.95	1.75 - 1.80	1.81
拉伸强度/MPa	50.7 - 76.8	220.9	35 - 70	115	50	⊥43.4
拉伸模量/GPa		79.9	12.5 - 16			
断裂应变/%	0.06 - 0.07	0.35				
压缩强度/MPa	89.3 - 107		//30 - 90 ⊥60 - 130	//70 - 120 ⊥200	150	//50.4 ⊥64.3
剪切强度/MPa	8.12	13.1	7 - 12	20 - 40	30	18.3
热导率/W (m·K)$^{-1}$	82.76		//1 - 20 ⊥10 - 70	//50 - 150 ⊥50 - 150	//120 ⊥50	//87.7 88.4
线胀系数/×10^{-6}K^{-1}	0.157		//1.5 - 2.5 ⊥3 - 5	//1.0 - 2.0 ⊥1.0 - 2.0		0.1

表 11.4-9 国外 C/C 喉衬材料应用范例

发动机	喉衬材料			工况			喉部烧蚀率 /mm·s^{-1}
	类型	喉径/mm	密度/g·cm^{-3}	推进剂	p/MPa	t_a/s	
美国 STAR30E SRM	3D C/C	76.23		HTPB	3.78	50.2	0.99
美国 IUS SRM - 1	3D C/C	164.59	1.90	HTPB			
美国/法国 SEP/CSD SRM	4D C/C	54.86	1.91	HTPB	3.49	57.8	0.065
美国/法国全复合材料 SRM	4D C/C	65.10	1.91	HTPB	4.13	48.5	0.072
法国 MAGE - Ⅱ SRM	4D C/C	75.00		CTPB	3.75	43.5	0.155
美国 Scout（侦察兵）第Ⅲ级 SRM	4D C/C	91.6	1.88	HTPB			
美国 MX 各级 SRM	3D C/C	一级 381	1.88 ~ 1.92	HTPB	9.64	60	0.328
美国 Dwarf（侏儒）各级 SRM	3D C/C			NEPE			
美国 Trident（三叉戟）Ⅱ一、二级 三级	3D C/C 4D C/C	300/230 125		NEPE NEPE	8.03/6.06 5.1	66.3/65.3 42.9	
法国 M4 各级 SRM	4D C/C		1.90	HTPB			
美国 Delta（德尔它）助推器	3D C/C	278.6		HTPB			0.107
法国 Ariane（阿里安）- 5 助推器	3D Novoltex C/C	900	1.75	HTPB	4.6	120	0.16

在航天上各级 SRM、地-地战略导弹 SRM、潜-地战略导弹 SRM、先进战术导弹 SRM、运载火箭大型助推器等五个系列的所有 SRM 中，几乎全部采用 3D 和 4D C/C 喉衬材料（表 11.4-9）。其喉衬质量从几百克到 1 820 kg。特大型 SRM 的 3D 径棒法软硬混编 C/C 喉衬的外径达 2 438.4 mm，是当今最大的 C/C 喉衬材料。

(2) C/C 复合材料喷管扩散段的应用情况

喷管扩散段的主要功能是控制燃气的膨胀，并且将最佳推力传送给发动机。它不仅要求承受高温燃气的强力冲刷、高温腐蚀，且它同时是承载件。由于减重的要求，壁厚较小，最厚处为 8 ~ 15 mm，出口处仅 1.5 ~ 4.0 mm，我国 1989 年点火成功的 C/C 喷管出口壁厚最薄处仅 0.9 mm。C/C 扩散段到 90 年代在先进导弹固体火箭发动机上的应用已相当广泛，其主要原因是它可使第二级火箭减重 35%，第三级火箭减重达 35% ~ 60%，它是实现高冲质比喷管的关键技术。美国、俄罗斯、法国、德国等国家相继在战略导弹、卫星远地点发动机、惯性顶级发动机上使用了 C/C 扩散段。

美国是最早研究 C/C 扩散段的国家，20 世纪 70 年代 AVCO 公司在空军资助下，纤维材料公司在海军地面武器中心资助下开始了研究。FMI 及 GE 和联合碳化物公司也先后投入了力量研究，SEP - CSD 全复合材料发动机点火成功，标志着 C/C 喷管已迈出了可喜的第一步。到了 1979 年 SEP - CSD 延伸喷管在美国加州爱德华空军基地高空模拟试车点火成功。1981 年经美国国务院批准 SEP - CSD 第三次合作，研制装有 4D 喉衬，出口厚度仅 1.5 mm 延伸锥喷管，于 1982 年底点火成功。由于 MX 采用高比冲高温推进剂 HTPB、FEFO，C/P 出口锥已不能满足要求。经过一系列研究和技术改进，将 SEP - CSD 的出口锥技术用于 MX 第三级，MX 第三级延伸锥同展开机构总重 67.65 kg，喷管膨胀比从 24.10 升到 67.46，比冲增加 5.6%，约 16 s，延伸效率为 0.227 5 s/kg，节约了 962.7 mm 的长度，其后又将 C/C 扩散段延伸锥应用于 Dwarf（株儒）导弹的二、三级。

前苏联从 20 世纪 70 年代初开始研究 C/C 延伸锥，到了 80 年代中期已应用于型号，其主要应用于 SS - 24、SS - 25

等导弹，出口锥尺寸最大达 ϕ2 200 mm，出口壁厚达 3～5 mm。其大型的 C/C 延伸锥制品在 80 年代起在尺寸方面领先于西方国家。法国欧洲动力公司（SEP）于 70 年代开始研制 2D 的扩散段，先后研制了 2D 花瓣形铺层的 C/C 扩散段、3D 的 SepcarbT22、SepcarbT24、SepcarbT30 和 T60 四种编织材料，后于 80 年代开始研制集二维与三维优点为一体、内部孔洞小的出口锥材料 NOVOLTEX，与用于 MAGE－Ⅱ的 2D C/C 材料相比，NOVOLTEX 可达到 2 mm 厚度且无分层。可制成复合材料的尺寸达 ϕ2 500 mm×3 000 mm，目前已应用于 Sepcarb 固体火箭发动机的点火。另外，法国宇航公司开发出 BK900，BK2000 插捧式编织机，织物尺寸最大达 ϕ2 150 mm×1 500 mm。原西德 Feist－Incon 公司研制成功软硬混编500 mm 的编织机，可制造用于扩散段和延伸锥的大型 C/C 薄壁材料，其复合工艺可制造 ϕ1 500 mm～2 000 mm 的大型 C/C 扩散段、延伸锥。

（3）国内应用现状

目前，国内从事航天抗烧蚀 C/C 复合材料研究和生产的单位主要是航天 43 所、703 所、西北工业大学、中南大学、上海大学等。1971 年国内提出 C/C 喉衬材料研制计划后，委托中科院金属所进行 CVI 致密工艺研究，航天四院 43 所开展了叠层炭布浸渍树脂炭化致密工艺探索试验。1972 年在试验发动机上进行了 C/C 喉衬材料可行性试验。

1973～1975 年，经过金属所、兰州炭素厂、太原煤化所、吉林炭素厂、上海炭素厂、北京有色院等单位艰辛攻关，研制成功密度为 1.82 g/cm³ 的喉衬及镶环，并对 SRM 进行了 20 余次热试车考核试验。

1976 年，国内研制成功远地点发动机叠层平板毡 C/C 喉衬制品（CVD 致密，密度 1.77 g/cm³），并成功地进行了远地点发动机首次热试车试验。1978 年该喉衬材料的最高密度已达 1.89 g/cm³（致密工艺 CVD＋PIC），1981 年建成 ϕ700 mm 毡基 C/C 喉衬材料生产线。

1984 年，装有平板毡 C/C 喉衬的远地点发动机成功地参与了我国第一颗通信卫星的发射，标志着我国 C/C 喉衬材料已经进入实用阶段。

20 世纪 80 年代初着手研制第二代多向编织 C/C 喉衬材料，其成功地应用，使 C/C 喉衬材料的整体性能与可靠性上了新台阶。

90 年代初又开始了第三代 C/C 喉衬材料研究，其密度已达到 1.98 g/cm³，并使多向 C/C 喉衬材料的低烧蚀率与高强度关键技术获得了重大突破。

近 30 年来，43 所、703 所、西北工业大学、中南大学、上海大学等已经研制出了一系列的 C/C 喉衬部件装备各种型号的固体火箭发动机，其中某些 C/C 喉衬材料性能已达到同类材料的国际先进水平（表 11.4-10）。

表 11.4-10　国内航天 43 所 C/C 喉衬材料的力学热学性能

参数	类型	整体毡	4D 细编 C/C	轴棒 4DC/C	针刺碳布 C/C
密度 /g·cm⁻³		1.75～1.89	1.90	1.95	1.85
拉伸强度 /MPa	//	35	264.5	33.3	79.1
	⊥	15	91.6	94.6	
弯曲强度 /MPa	//	60.5	105.7	82.2	150.3
	⊥	25.1	58.9	101.8	
压缩强度 /MPa	//	99.0	268.4	93.0	159.0
	⊥	113.0	146.6	156.6	239.0

续表 11.4-10

参数	类型	整体毡	4D 细编 C/C	轴棒 4DC/C	针刺炭布 C/C
剪切强度 /MPa	⊥	13.1	48.3	28.7	16.1
热导率 /W·(m·K)⁻¹	//	105.2	23.1	70.1	138.6
	⊥	79.1	38.5	49.9	68.4
线胀系数 /10⁻⁶K⁻¹	//	0.45	0.97	－0.31	0.32
	⊥	0.81	0.43	－0.25	

2001 年，中南大学也进行了 C/C 喉衬材料的研究开发工作，目前能够制备的样件最大尺寸为外径 400 mm、厚度 200 mm。其性能指标如表 11.4-11 所示。

表 11.4-11　国内中南大学开发的 C/C 喉衬性能

参数	类型	整体毡	3DC/C
密度/g·cm⁻³		1.80～1.85	1.80～1.87
拉伸强度/MPa	//	47～120	132～160
	⊥	15～62	59～86
压缩强度/MPa	//	85～130	110～135
	⊥	260～320	271～320
剪切强度/MPa	//	53～70.4	62～85
	⊥	32～65	35～72
热导率/W·（m·K）⁻¹	//	47～70	45～78
	⊥	26～59.4	24～60
线胀系数/10⁻⁶K⁻¹	//	0.5～0.8	0.6～0.8
	⊥	1.2～1.5	1.1～1.4

西北工业大学自 1996 年开始采用快速 CVI 工艺进行 C/C 复合材料喉衬的研发，分别制备了 2D、3D 和毡基喉衬，目前可以制备外径为 500mm，厚度 400mm 的喉衬，部分喉衬也已得到应用。

4　C/C 复合材料作为返回式航天飞行器热结构材料的应用

C/C 复合材料可用作航天飞机的高温耐烧蚀材料和高温结构材料，如当航天飞机重返（再入）大气层时，机头温度高达 1463℃，机翼前缘温度也高达上千度，这些苛刻的耐热部位都采用了 C/C 复合材料，如美国的航天飞机、国家空天飞机（NASP）等机翼前缘和机头锥都采用了 C/C 复合材料；日本 HOPE 航天飞机、法国海尔梅斯（Hermes）航天飞机、俄罗斯暴风雪号航天飞机、德国桑格尔（Sanger）空天飞机、俄罗斯图－2 000 空天飞机的机翼和机头锥也采用了 C/C 复合材料。表 11.4-12 列出各国航天飞行器热结构复合材料的使用情况。

我国在这方面也开展了一些探索研究，2003 年西北工业大学已成功制备出航天飞行器用 C/C 复合材料头锥和机翼前缘。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

表 11.4-12 各国先进航天飞行器防热系统结构和材料选用

类型	型号	防热系统布局和结构材料选用		
		最高温区	较高温区	较低温区
航天飞机	美国 Shuttle 航天飞机 +	抗氧化 C/C 薄壳热结构	陶瓷刚性防热瓦机头锥部分区域改用抗氧化 C/C 复合材料	陶瓷柔性隔热毡
	俄罗斯 Buran（暴风雪号）航天飞机	抗氧化 C/C 薄壳材料或抗氧化结构防热瓦	陶瓷刚性防热瓦	陶瓷柔性隔热毡
	法国 Hermes（海尔梅斯）航天飞机	抗氧化 C/C 薄壳热结构	C/SiC 盖板 + 隔热瓦	陶瓷柔性隔热毡
	日本 HOPE 航天飞机	抗氧化 C/C 薄壳热结构	抗氧化 C/C 支座式面板 + 隔热层和轻质陶瓷瓦	钛合金多层壁或陶瓷柔性隔热毡
	美国国家航空航天飞机（NASP）及其它先进高超音速飞行器	抗氧化 C/C 和难熔金属薄壁热结构	钛铝化合物或以其为基体的金属基复合材料（或抗氧化 C/C）面板 + 隔热层	钛合金或其为基体的金属基复合材料 + 隔热层
	英国 Hotol 航天飞机	C/SiC 或抗氧化 C/C 薄壳热结构	前部：抗氧化 C/C（或炭/陶瓷）+ 隔热层 中、后部：碳化硼/钛面板 + 隔热层	钛合金或钛基复合材料面板 + 隔热层
	德国桑格尔（Sanger）航天飞机	SiC/SiC 薄壳热结构（第一级）	镍基合金多层壁 + 隔热层	钛合金多层壁 + 隔热层
	日本 HIMIS 航天飞机		陶瓷刚性防热瓦或纤维增强金属基复合材料（FRM）（SiC/C/Ti）	钛合金（Ti - 6Al + 4V）或快速凝固钛合金（Ti - 6Al + 4V - 1B）

5 C/C 复合材料作为生物材料的应用

碳材料具有优异的生物相容性，已广泛地用于制备心脏瓣膜等人工植入体，也可以用来修复人体的腱和韧带。但由于传统碳材料的强度一般，且较脆，限制了它在生物医用材料领域的进一步应用。C/C 复合材料的增强相和基体相都由碳构成，一方面继承了碳材料固有的生物相容性，另一方面又具有纤维增强复合材料的高强度与高韧性特点。它的出现解决了传统碳材料的强度与韧性问题，是一种极有潜力的新型生物医用材料，在人体骨修复与骨替代材料方面具有较好的应用前景。

C/C 复合材料作为生物医用材料，主要具有以下优点：

1）生物相容性好，整体结构均由碳构成，机体组织对其适应性好；

2）在生物体内稳定、不被腐蚀，也不会像医用金属材料由于生理环境的腐蚀而造成金属离子向周围组织扩散及植入材料自身性质的退变；

3）具有良好生物力学相容性，与骨的弹性模量十分接近，可减弱由假体应力遮挡作用引起的骨吸收等并发症；

4）强度高、耐疲劳、韧性好，并可以通过结构设计，对材料性能进行调整以满足特定的力学要求。基于以上原因，国内外的 C/C 复合材料研究人员都积极开展了 C/C 复合材料各种医用方面的基础与临床应用研究。

（1）C/C 复合材料的生物相容性

C/C 复合材料的结构组成虽具有复杂性和多样性，但从生物相容性角度来看，仍与一般碳材料有很多类似之处。C/C 复合材料的基体相和增强相均由碳构成，其中增强相碳纤维属玻璃炭，基体相可以是玻璃炭或热解炭，也可由两者混合而成，这种材料构成方式本身就对 C/C 的生物相容性进行了基本定位。相对于传统碳材料，C/C 复合材料在强度和韧性方面的改善，使之在骨组织修复与替代方面更具潜力，因此 C/C 的硬组织相容性是首先要考虑的问题。

Adams 等研究了 C/C 复合材料用于老鼠股骨的情况，结果表明 C/C 复合材料具有极优异的硬组织相容性，骨皮层组织对它可很快适应，在 C/C 复合材料与骨之间没有形成任何过渡软组织层，也没有出现任何炎症反应。通过与金属钛的植入体进行对比发现：C/C 复合材料与骨的界面剪切强度明显大于钛 - 骨的界面强度，另外钛植入体周围的骨组织产生了一些负效应，而在 C/C 植入体周围则没有，反映了 C/C 与骨组织间良好的亲和性。经显微分析可观察到骨组织与 C/C 的凹凸表面结合得很紧密，并有骨组织向 C/C 表面沟槽生长的现象。该研究中采用的 C/C 复合材料表面孔径绝大多数小于 10 μm，而一般理论认为，骨组织向多孔材料表面内生长的孔径范围在 50 ~ 300 μm，因此这种 C/C 表面主要是为骨组织附着提供了一定程度的机械嵌合作用。

图 11.4-4 是各种人工骨材料制成的成犬大腿骨植入后拔

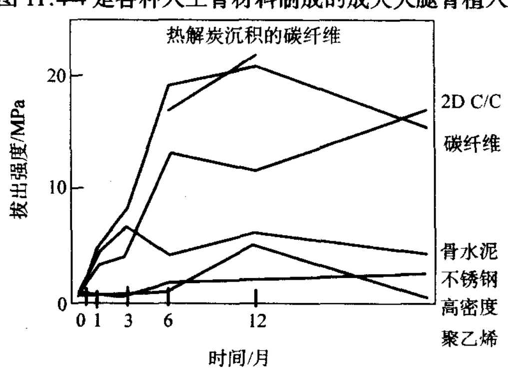


图 11.4-4 不同材料拔出强度与植入时间的关系

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

出强度与植入时间的关系，显然C/C复合材料和碳纤维制件与生物组织有很强的结合力。用X射线仪检测植入前后材料的孔径变化可以发现：植入后一个月中，碳材料的孔径尺寸减小、数量减少，据分析也是骨细胞长入的缘故。

生物组织对碳材料优良的响应特性还赋予C/C一些独特的生物相容能力：用一端暴露在外的C/C棒插入软体组织后，会发现皮肤可沿伸出的C/C棒向外生长，而且软组织紧紧地粘附在材料表面，在C/C与软组织间会形成很强的结合作用；而如果采用金属棒如不锈钢或铬－钴合金棒进行同样的实验，则在金属表面会形成一层纤维膜，将组织环境与金属植入体隔离，也不会出现皮肤向外生长的现象。皮肤延伸现象的出现可归结为碳材料与软组织内在的亲和作用及软组织向材料表面孔隙的长入。利用C/C复合材料的这一特性，可培育活组织使皮肤向前延伸，以固定普通类型植入体，这对于C/C复合材料在骨修复与骨替代方面的应用是十分重要的。

Baquey等采用放射示踪法研究了C/C复合材料的血液相容性：在与血液接触一个小时内，C/C表面会产生明显的血小板粘附现象，而红细胞与纤维蛋白原却不会被C/C表面所粘附。进一步研究表明，C/C的微观结构对血小板的粘附机理有很大影响，但具体的影响关系还不很清楚。对C/C复合材料血液相容性的解释也可引用一些炭材料的研究结果。炭材料是目前最为典型的抗血栓材料，大量研究表明：当碳表面与血液相接触后，最初的表面被迅速改性。如清洁的、抛光后LTIC与血液接触2 h后，新形成表面的表面能大幅度下降。若不经过预处理，血小板一开始在碳表面的黏附性很高；但若在表面首先涂一层白蛋白，黏附性就很小。另外C/C的表面粗糙度也对其抗血栓性能影响很大，表面越粗糙，材料与血液接触的比表面积越大，越容易产生凝血现象，而且粗糙表面对血液的流动有一定的机械阻挡作用，其抗血栓性要低于光滑表面。综上所述，在对抗血栓要求高的场合，需要对C/C复合材料表面进行一定的预处理。

C/C复合材料植入体进入人体后，将处于人体复杂的生物环境内，与血液、软组织、骨骼之间将产生各种交互作用，影响因素十分复杂。从材料学角度而言，材料的微观结构、组织类型、表面状态及形貌等一系列材料特性问题，都会对C/C复合材料的生物相容性产生直接的影响。因此为获得最适用于某种场合下的医用C/C复合材料，需要对材料的微观结构和表面状态进行有效控制，实现这一目标的前提是深入认识该材料生物相容性与微观结构组成之间的关系，这是医用C/C复合材料所要解决的重要课题。

（2）医用C/C复合材料的研究现状

由于优异的生物相容性与潜在的力学相容性，C/C复合材料在生物医用方面具有很好的应用前景。C/C复合材料的骨盘、骨夹板和骨针已有临床应用，用C/C制成的人工心脏瓣膜、中耳修复材料也有研究报道；另外C/C人工齿根，也已取得了很好的临床应用效果。Christel等研究了几种C/C复合材料用作人工髋关节的可行性，分析了不同类型C/C对骨皮层的长期响应特性。经研究发现，在几种碳基复合材料中，只有通过气相渗碳得到的热解炭基复合材料最适用于髋关节置换，这种材料具有关节置换生理环境所需的生物相容性和生物力学稳定性。

日本小岛昭等开发了C/C人工齿根，他认为植入体要与生物组织牢固结合，必须做到以下几点：

1）植入体应具有很好的细胞附着性，材料的物性应近似于骨质；

2）植入体表面应是多孔结构且孔隙要足够大，以便于细胞长入并能对新生细胞提供充分的氧和营养；

3）多孔层表面应能和新生的骨胶原纤维形成三维交织的状态，使植入体和生物组成一体化，并能传递作用力，材料的结构特征是在保留很大孔隙率的同时，又很牢固。

根据这种设计思想，他们制成了细钢性框架结构（FRS）的人工齿根：以C/C复合材料为芯材，在表面缠绕炭纤维无纬布，然后在一定温度梯度下用CVI工艺渗积热解炭；热解炭的生成一方面把C/C芯材与碳纤维无纺布连接成一个整体，另一方面赋予材料坚硬的表面层。FRS结构内部的热解炭填充得十分密实，而表皮有较大的孔隙率，有利于新生骨细胞在其内部的生长和发展。FRS结构具有适度的刚性、硬度、孔隙率和模量，从本质上仍是一种具有特定孔隙分布的C/C复合材料。临床实验表明FRS植入体作为人工齿根材料具有良好的综合性能，是十分理想的人工骨材，也有望用于人体的其它部位。

（3）应用展望

与金属植入材料相比，C/C复合材料的医用研究与应用都是近些年的事，还存在许多急待解决的问题：

1）从医学角度考虑制备专用C/C复合材料的研究工作较为欠缺，目前材料的选择局限于航空航天领域用C/C复合材料，缺乏从生物应用角度设计、制备的专用C/C复合材料，这项研究可能会涉及到材料的力学分析、结构设计、微观组成控制、表面涂层与改性等一系列问题；

2）与金属材料相比，复合材料的性能测试标准还很不规范，处于人体环境后的响应也远比常规材料复杂，目前对复合材料植入体的生物相容性和力学相容性还缺乏一个清晰的、规范的准则。

C/C复合材料的出现，从根本上改善了碳材料的强度与韧性，解决了植入体与人体骨骼模量不匹配问题。虽然目前C/C复合材料植入体的实际临床应用还不多，但其潜在的优势注定了它在生物医用材料方面良好的应用前景。国外在C/C复合材料的生物医用领域，已持续进行了一些研究工作。国内开展的有关工作较少，在基础理论及临床应用方面与国外相比都存在较大差距。因此需要相关研究人员积极在材料学、临床和基础医学上进行广泛深入地研究，推动我国生物医用C/C复合材料的研究和发展。

6 C/C复合材料的应用展望

尽管C/C复合材料有许多优异的性能和如此广阔的用途，但目前由于价格的原因，其用途仍限制在一些工作条件苛刻的部位，以及其它材料不能代替的航空航天和军事领域，而且用得最多的还是飞机的刹车片。因此，为了扩大它在民用领域的应用，需要在如下几方面继续做出努力。

1）进一步开发高效、低成本制备工艺。近年来，尽管已开发出多种新型的制备工艺，如FCVI、RDT和超高压工艺等，但这些新工艺一方面存在实用化的问题，另一方面是适应性问题，如FCVI、限域变温CVI、低成本热压等工艺都是仅适用于某一类或某种形状的制件，相对而言，RDT工艺的适应面较广一些，但都不像ICVI工艺那样能适应各种类型的制件，而且多种形状的制件能在同一反应器内进行沉积。因此，这方面仍需要进行更进一步的开发和创造，需要新的概念、新的思路。只有真正解决这个问题，C/C复合材料的使用范围才能得到扩大，才有可能大幅度向民用方面扩展。

2）研究能在高于1 700℃以上使用、更可靠的抗氧化涂层是该材料发展的关键；对于1 600～1 800℃高温及更高温度下长期使用的涂层问题仍然悬而未决，尽管研究者众多，也已提出了多种方案，但均没有达到实际应用的程度。应该说这是两个更高的台阶，难度相当大，还需要做大量的工作。同时，涂层工艺的稳定化和在不同环境中的适应性也是目前存在的重要问题。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

3）C/C复合材料的设计、结构、制造一体化研究，这是由C/C复合材料本身具有的可设计性及其它特点所决定的。C/C复合材料不可能像金属材料一样先制备成各种方锭料或坯料，然后机加成形，这一方面会严重影响制件性能，同时还会造成材料的极大浪费，大幅度增加制件成本。因此，材料和制造必然要一体化。更进一步，为保证制件在使用中最大限度发挥材料的优异性能，发挥C/C复合材料可设计性的特点，降低制备成本，只有实现设计、结构、制造一体化才能使其矛盾的多个方面达成统一、协调，得到结构、性能、成本均令人满意的构件，也只有这样才能促进该材料的研究和转化。

4）C/C复合材料的多样化，即不仅追求高性能、高密度，同时还要开发用于隔热和填料的低密度C/C，高密度的抗烧蚀、高热导率C/C，短纤维增强C/C，各自对应于不同的应用场合。

5）工艺与材料性能的稳定性问题，目前，C/C复合材料的制备工艺都依赖于操作者的经验，影响因素多，难以保证工艺的重复性和可靠性，这一点将成为制约工程化的重要问题。因此，需要加强计算机过程模拟、专家系统与智能控制方面的研究，为C/C复合材料工程化奠定基础。

编写：张守阳（西北工业大学）
胡志彪（西北工业大学）
李贺军（西北工业大学）

参 考 文 献

1 李贺军. 炭/炭复合材料. 新型炭材料, 2001, 16 (2): 79~80

2 韩杰才, 赫晓东, 杜善义. 碳/碳复合材料研究的现状和进展（一）. 宇航材料工艺, 1994, 24 (4): 1~5

3 雷毅, 王俊山. 碳/碳复合材料用基体先驱体研究进展. 宇航材料工艺, 2000, 5: 6~9

4 Savage G. Carbon-carbon composites. Chapman & Hall, London, 1993

5 Kanno K, Fernandez J J, Fortin F, et al. Modifications to carbonization of mesophase pitch by addition of carbon blacks. Carbon, 1997, 35 (10~11): 1627~1637

6 李生华, 梁文杰, 朱亚杰. 碳质中间相研究的进展 (II). 向列相液晶与炭质中间相. 炭素, 1993, 3: 7~12

7 Marsh H, Escandell M M. Reinoso F R. Semicokes from pitch pyrolysis: mechanisms and kinetics. Carbon, 1999, 37 (3): 363~390

8 孙乐民, 李贺军. 沥青基碳/碳复合材料常压浸渍－炭化工艺及组织, 机械科学与技术, 2000, 19 (2): 278~280

9 Palmer K R, Marx D T. Carbon And Carbonaceous Composite. Materials World Scientific, London, 1996. 409

10 Fernandez J J, Figueiras A, Granda M, et al. Modification of coal－tar pitch by air－blowing: Ⅰ. Variation of pitch composition and properties. Carbon, 1995, 33 (3): 295~307

11 李林远, 王抗利. 碳/碳复合材料研究、生产和使用中的若干问题. 固体火箭技术, 1991, 3: 99~104

12 Kostikov V I. Ceramic－ and carbon－matrix composites. Chapman & Hall, London, 1995. 305

13 陈华辉, 邓海金, 李明等. 现代复合材料. 北京: 中国物质出版社, 1998

14 Mazdiyasn K S. Fiber Reinforced Ceramic Composites Materials, Processing and Technology. Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, USA. 1990. 397

15 Zhang Wei－gang, Huttinger Klaus J. Chemical Vapor Infiltration of Carbom－ Revised Part Ⅱ: Experimental Result. Carbon, 2001, 39 (7): 1023~1032

16 Park Hee－Dong, Jeong Hyeok－Je, Choi Young－Min, et al. Processing Parameters of Pulse CVI in C/C Composites. Ceram. Trans., 1994, 46: 155~163

17 Hyeok Je Jeong, Hee Dong Park, Jae Do Lee. Densification of Carbon/Carbon Composites by Pulse Chemical Vapor Infiltration. Carbon, 1996, 34 (3): 417~421

18 Glocki R C, Morris. Rapid densification of carbon－carbon by thermal－gradient chemical vapor infiltration. Ceram. Eng. Sci. Proc. 1995, 16 (4): 315~322

19 Sundar Vaidyaraman W, Jack Lackey et al. Fabrication of C/C Composites by FCVI. J. Mater. Res, 1995, 10 (6): 1469

20 Bruneton E, Narcy B, Oberlin A. Carbon－Carbon composites prepared by a rapid densification process 1: Synthesis and physico－chemical data. Carbon, 1997, 35 (10): 1593~1598

21 Carroll, Thomas J, Connors Jr, et al. Method of densifying porous billets. US Patent, 5397595, 1995

22 孙万昌, 李贺军, 张守阳等. 快速液相气化法制备碳/碳复合材料研究进展, 硅酸盐学报, 2002, 30 (4): 513~516

23 Starr T L, Smith A W. Modeling of Chemical Vapor Infiltration for Ceramic and Carbon Matrix Composites. Eighth Annual Conference on Materials Technology, Structural Carbons. 1992. 219~233

24 Currier R P. Overlap Model for Chemical Vapor Infiltration of Carbon in Porous Carbon Substrates. Carbon, 1991, 29 (3): 387~396

25 Mcallister P, Wolf E E. Modeling of Chemical Vapor Infiltration of Carbon in Porous Carbon Substrates. Carbon, 1991, 29 (3): 387~396

26 Mcallister P, Wolf E E. Simulation of a Multiple Substrate Reactor for Chemical Vapor Infiltration of Pyrolytic Carbon with Carbon－Carbon Composites. AICHE Journal, 1993, 39 (7): 1196~1209

27 Starr T L. Gas Transport Model for Chemical Vapor Infiltration. J Mater Res, 1995, 10 (9): 2360~2366

28 Hou X, Li H, Chen Y, Li K. Modeling of Chemical Vapor Infiltration Process for Fabrication of Carbon－Carbon Composites by Finite Difference Methods. Carbon, 1999, 34 (4): 699~671

29 Li Kezhi, Li Hejun, Jiang Kaiyu, et al. Numerical Simulation of Isothermal Chemical Vapor Infiltration Process in Fabrication of Carbon－Carbon Composites by Finite Element Method. Science In China (Series E), 2000, 43 (1): 77~85

30 李爱军, 李贺军, 李克智等. C/C 复合材料 CVI 工艺人工神经网络建模. 中国科学 E 辑, 2003, 33 (3): 209~216

31 顾正彬, 李贺军, 李克智等. 碳/碳复合材料等温 CVI 工艺有限元模拟及可视化研究. 西北工业大学学报, 2003, 21 (3): 360~363

32 姜开宇, 李贺军, 李克智等. C/C 复合材料热梯度 CVI 工艺的数值模拟研究. 复合材料学报, 2000, 17 (4): 84~87

33 Lewis J S, Lackey W J. Model For Prediction of Matrix Microstructure For Carbon/Carbon Composites Prepared By Forced Flow－Thermal Gradient CVI. Carbon, 1997, 35 (1): 103~112

34 Rovillian D, Trinquecoste M, Derre A, et al. Abstracts and Programme Oral Presentations, Eurocarbon 2000, 245－246, 1st World Conf. On Carbon, Volum 1, 9－13, July 2000, Berlin

35 Fitzer E, Manocha L M. Carbon Reinforcements and Carbon/Carbon Composites. Spinger－Verlag, 1998

36 韩红梅, 李贺军, 魏建峰等. 疲劳载荷下 C/C 复合材料的基体皱褶现象研究. 中国科学 (E 辑), 2003, 33 (7): 614~618

37 罗瑞盈, 李贺军, 杨峥等. 碳/碳复合材料飞机刹车盘的湿态刹车性能. 炭素技术, 1995 (5): 25

38 韩红梅, 张秀莲, 李贺军等. 炭/炭复合材料高温力学行为研究. 新型碳材料, 2003, 18 (1): 20~24

39 Pierson H O. Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes. Noyes Publication, 1993

40 Bowers D A, Davis J W, Dinwiddie R B. Development of 1－D carbon composites for plasma－facing components. J. Nuclear Materials. 1994, 212－215, Part 2: 1163~1167

41 邓红兵, 崔万励, 马伯信等. 涂层液相氧化混合处理提高 CF 的本体性能. 西北工业大学学报, 1997, 15 (2): 325~326

42 Bahl O P, Mathur R B, Dhami T L, et al. Carbon/Carbon

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

Composites with Pyrolytic Carbon Coated Carbon Fibers, Carbon' 99, Extended Abstracts and Program, Vol. 1, 42~43
43 Iwashita N, Psomiadou E, Sawada Y. Effect of coupling treatment of carbon fiber surface on mechanical properties of carbon fiber reinforced carbon compositesComposites: Part A, 1998, 29 (8): 965~972
44 张秀莲，徐志淮，李贺军. 碳纤维表面处理对单向 C/C 复合材料强度的影响. 机械科学与技术, 2003, 22 (3): 484~486
45 Domnanovich A, Peterlik H, Kromp K. Determination of interface parameters for carbon/carbon composites by the fibre – bundle pull – out test. Composites Science and Technology, 1996, 56 (9): 1017~1029
46 韩杰才，黄玉东，赫小东等. 多向细编碳/碳复合材料界面力学性能测试与表征. 复合材料学报, 1995, 12 (4): 72~78
47 Shi R, Hu G X, Li H J, et al. Interfacial Microstructures of Intrabundle in as – Received Carbon/Carbon Composites Prepared by CVI. Carbon, 1998, 36 (9): 1331~1335
48 Hou Xianghui, Li Hejun, Zhang Shouyang, et al. Interface – Like Fracture Mechanism In Pyrolytic Carbon – Carbon Composites, Materials Letters, 2001, 48 (2): 117~120
49 Reznik B, Gerthsen D, Guellali M, et al. Structure and Properties of Interfaces in Infiltrated Carbon Fiber Felts, Carbon' 01, Lexington, USA, July 15~19, 2001
50 Sheehan J E, Buesking K W, Sullivan B J. Carbon – carbon composites. Annu Rev Mater Sci 1994, 24: 19~44
51 李贺军，曾燮榕，朱小旗等. 炭/炭复合材料抗氧化研究. 炭素, 1999, 3: 2~7
52 Lavruquere S Blanchard H Pailler R et al. Enhancement of the Oxidation Resistance of Interfacial Area in C/C Composites. Part II: Oxidation Resistance of B – C, Si – B – C and Si – C Coated Carbon Preforms Densified with Carbon. Journal of the European Ceramic Society, 2002 (22): 1011~1021
53 徐志淮，李贺军. SiC – CVD 过程的人工神经网络建模. 硅酸盐学报, 2000, 28 (1): 25~29
54 Piquero T. Influence of Carbide Coatings on the Oxidation Behavior of Carbon Fibers. Carbon, 1995; 33 (4): 455~467
55 Christopher C. MOCVD of Alumina – Silica Oxidation Resistant Coatings Carbon Fibers. Carbon, 1995, 33 (4): 381~387
56 Katsuki K. Coating of Carbon Fibers with Amorphous SiC Films as Diffusion Barriers by Chemical Vapor Deposition with Trisopropylsilane. Carbon, 1996, 34 (2): 178~185
57 Loboiondo N E, Jones L E, Clare A G. Halogenated Glass System for the Protection of Structural Carbon/Carbon Composites. Carbon, 1995, 33 (4): 499~508
58 杨尊社，卢刚认，曲德全. C/C 复合材料的磷酸盐与硼系涂料的防氧化研究. 材料保护, 2001, 34 (3): 12~13
59 崔红，苏君明，李瑞珍等. 添加难熔金属碳化物提高 C/C 复合材料抗烧蚀性能的研究, 西北工业大学学报, 2000, 18 (4): 669~673
60 朱小旗，杨峥，康沫狂等. 基体改性碳/碳复合材料抗氧化影响规律探析. 复合材料学报, 1994, 11 (2): 107~111
61 宋永忠，翟更太，宋进仁. BN 改性碳基复合材料氧化行为的研究. 宇航材料工艺, 2001, 6: 31~33
62 刘其城，周声励，徐协文. 无黏结剂碳/陶复合材料的抗氧化机理. 化学学报, 2002, 53 (11): 1188~1192
63 陈强，李贺军，李克智等. 基体改性对碳/碳复合材料烧蚀率影响的神经网络模拟, 西安交通大学学报, 2003, 37 (3): 249~251
64 刘文川，邓景屹，杜海峰等. C/C, C/C – SiC 梯度基、纳米基、双元基复合材料微观结构特征. 中国科学 (B 辑), 1998, 28 (5): 471~476
65 邓景屹，刘文川，杜海峰等. C/C – SiC 梯度基复合材料氧化行为的研究. 硅酸盐学报, 1999, 27 (3): 357~361
66 Dhami T L, Bahl O P, Awasthy B R. Oxidation – resistant Carbon – carbon Composites up to 1700 °C. Carbon, 1995, 33 (4): 479~490
67 方海涛，朱景川，尹钟大. 碳/碳复合材料抗氧化陶瓷涂层研究进展. 高技术通讯, 1999, 8: 54~58
68 徐志淮，李贺军. CVD 生长 SiC 涂层工艺过程的正交分析研究. 兵器材料科学与工程, 2000, 23 (5): 35~40
69 传秀云，李贺军，曾燮榕等. 炭材料惰性涂层方法分析. 新型炭材料, 1999, 14 (3): 63~68
70 成来飞，张立同. 碳 – 碳复合材料防氧化涂层制备新工艺 – 液相反应生成法. 高技术通讯, 1992, 2 (9): 4~7
71 成来飞，张立同. 液相法制备 C/C 复合材料防氧化涂层的液相铺展研究. 航空学报, 1996, 17 (4): 508~510
72 Huang Jian – Feng, Li He – Jun, Zeng Xie – Rong, et al. A New SiC/yttrium silicate/glass Multi – layer Oxidation Protective Coating for Carbon/carbon Composites. Carbon, 2004; 42 (11): 2356~2359
73 Huang JianFeng, Zeng XieRong, Li HeJun, et al. ZrO2 – SiO2 gradient anti – oxidation coating for SiC coated carbon/carbon composites by the sol – gel proces, Carbon' 03, Oviedo, Spain, July 6~10, 2003
74 Huang JianFeng, Zeng XieRong, Li HeJun, et al. Influence of the Preparing Temperature on Phase, Microstructure and Anti – oxidation Property of SiC Coating for C/C Composites. Carbon, 2004, 42 (8~9): 1517~1521
75 Chen M M. Microstructure and Oxidation Resistance of SiC Coated Carbon/Carbon Composites via Pressless Reaction Sintering. J Mat Sci, 1996, 31: 649~654
76 Joshi A, Lee J S. Coating with Particulate Dispersions for High Temperature Oxidation Protection of Carbon and C/C Composites. Composites (PartA), 1995 (4): 181~189
77 厄特塞考·阿克希科，成杰. 采用在 SiC 毡上 CVD – SiC 涂层提高 C/C 复合材料抗氧化性能. 电碳, 2002, 2: 17~22
78 曾燮榕，郑长卿，李贺军等. 碳/碳复合材料 MoSi2 涂层的防氧化研究. 复合材料学报, 1997, 114 (3): 37~40
79 曾燮榕，李贺军，李龙等. 碳/碳复合材料 MoSi2/SiC 涂层在动态氧化环境下的性能研究. 复合材料学报, 2002, 19 (6): 43~46
80 曾燮榕，李贺军，侯晏红等. $MoSi_2$-SiC 抗氧化涂层对碳/碳复合材料弯曲性能的影响. 复合材料学报, 2000, 17 (2): 46~49
81 曾燮榕，李贺军，张建国等. 碳/碳复合材料防护涂层的抗氧化行为研究. 复合材料学报, 2000, 17 (2): 42~45
82 曾燮榕，李贺军，杨峥等. 碳/碳复合材料表面 $MoSi_2$-SiC 复相陶瓷涂层及其抗氧化机制. 硅酸盐学报, 1999, 27 (1): 8~15
83 曾燮榕，郑长青，李贺军等. 防止 C/C 复合材料氧化的 MoSi2/SiC 双相涂层系统的研究. 航空学报, 1997, 18 (4): 427~432
84 曾燮榕，李贺军，杨峥等. 表面硅化对 C/C 复合材料组织结构的影响. 金属热处理学报, 2000, 21 (2): 64~67
85 Zhu Y C, Ohtani S, Sato Y, et al. The Improvement in Oxida-

tion Resistance of CVD－SiC Coated C/C Composites by Silicon Infiltration Pretreatment. Carbon, 1998, 36 (7～8): 929～935

86 成来飞，张立同．高温长寿命C/C防氧化复合梯度涂层的研究．高技术通讯，1996，5：16～18

87 成来飞，张立同，徐永东等．液相法制备碳－碳复合材料Si－W涂层表面氧化层的结构．硅酸盐学报，1997，25（5）：537～541

88 Huang Jian－Feng, Zeng Xie－Rong, Li He－Jun, et al. Mullite－Al2O3－SiC oxidation protective coating for carbon/carbon composites. Carbon, 2003; 41 (14): 2825～2829

89 Buchanan F J, Little J A. Glass Sealants for Carbon－Carbon Composites. Journal of Material Science, 1993, 28: 2324～2330

90 Smeacetto F, Ferraris M, Salvo M. Multilayer Coating with Self－sealing Properties for Carbon－carbon Composites. Carbon, 2003, 41 (11): 2105～2111

91 肖泽辉．以磷酸铝为粘结剂的铸钢用陶瓷型过滤片的试验研究．铸造技术，1999，2：22～24

92 易茂中，葛毅成，彭春兰等．预浸涂对航空刹车副用C/C复合材料抗氧化涂层性能的影响．中国有色金属学报，2002，12（2）：260～263

93 刘槟，易茂中，熊翔等．C/C复合材料航空刹车副表面防氧化涂料的研制．中国有色金属学报，2000，10（6）：864～867

94 李贺军，罗瑞盈，杨峥．碳/碳复合材料在航空领域的应用研究现状．材料工程，1997，8：8～10

95 刘玉清，李荣立．民机用碳刹车现状及其预制体的研究进展．民用飞机设计与研究，2001，3：27～30

96 刘文川，邓景屹．C/C材料市场调查分析报告．炭素科技，2001，11（2）：13～16

97 杨尊社，王钰．飞机C/C复合材料刹车盘的发展．航空科学技术，2001，1：28～30

98 宋允，任慕苏，孙晋良．C/C复合材料在推进系统上的应用．产业用纺织品，2000，18（6）：39～42

99 姬永兴，田泽祥．碳刹车盘在我国军用飞机上的应用前景．飞机设计，2000，1：49～51

100 霍肖旭，刘红林，曾晓梅．碳纤维复合材料在固体火箭上的应用．高科技纤维与应用，2000，25（3）：1～7

101 苏君明．C/C喉衬材料的研究与发展．炭素科技，2001，11（1）：6～11

102 左劲旅，张红波，熊翔等．喉衬用C/C复合材料研究进展．炭素，2003，2：7～10

103 刘文川．热结构复合材料的制备及应用．材料导报，1994，2：62～66

104 侯向辉，陈强，喻春红等．C/C复合材料的生物相容性及生物应用．功能材料，2000，31（5）：460～463

105 于也．碳材料在医学上的应用前景美好．材料导报，1994，6（5）：66

106 贺福，王茂章．碳纤维及其复合材料．北京：科学出版社，1995．251～257

107 李贺军，曾燮榕，李克智等．我国炭/炭复合材料研究进展．炭素，2001，4：8～13

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

第 12 篇

水 泥 基 复 合 材 料

主　编　吴科如

编　写　吴科如　张　东　欧进萍
　　　　李　惠　关新春

审　稿　中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

水泥基复合材料是由水硬性胶凝材料－水泥与水发生水化、硬化后形成的硬化水泥浆体为基材，与各种无机、金属、有机材料或其中两种或所有三种材料组成。长期以来，由硅酸盐水泥、水和砂、石组成的普通混凝土是建筑领域中最广泛使用的水泥基复合材料。在我国城市现代化、农村城镇化以及开发海洋和地下空间等发展过程中，普通混凝土的性能，尤其是其抗拉强度低、易开裂、呈脆性破坏等，远不能满足现代土木建筑工程对它所提出的要求。因此，近几十年来，各国的研究工作者在改善混凝土的性能、开发它的功能等方面进行了大量的工作，使水泥基复合材料在研究和应用方面都取得了重大的进展。

本篇扼要介绍水泥基复合材料的基本特点、适用范围和应用技术等。

第1章　聚合物－水泥基复合材料

聚合物－水泥基复合材料是在水泥基材料中以各种不同的方式加入有机聚合物所制成的材料。早在20世纪40年代就出现了有关这类材料的报道，到60年代后期得到了迅速发展，并在70年代达到了高潮，先后出现了聚合物水泥混凝土和聚合物浸渍混凝土。这类材料所具有的较好的力学性能主要是通过聚合物在水泥基体中的增塑、增韧、填孔和固化作用所产生的。

1　聚合物水泥混凝土（PCC）

聚合物水泥混凝土是一种以聚合物替代部分水泥，并与水泥共同作为胶凝材料的水泥基复合材料。根据所用聚合物的形态，可进一步分为聚合物胶乳水泥混凝土、再分散聚合物粉末水泥混凝土、水溶性聚合物水泥混凝土和液体树脂水泥混凝土。

聚合物胶乳水泥混凝土的组成材料除水泥、砂石、水以外，主要是聚合物胶乳及其他助剂，如消泡剂，稳定剂等。聚合物胶乳种类繁多，大体可分为两类，橡胶乳液和树脂乳液。图12.1-1列出了一些可用的聚合物胶乳。目前，常用的聚合物胶乳有丁苯橡胶（SBR）、聚丙烯酸酯（PAE）和聚乙烯醋酸乙烯酯（EVA）等。

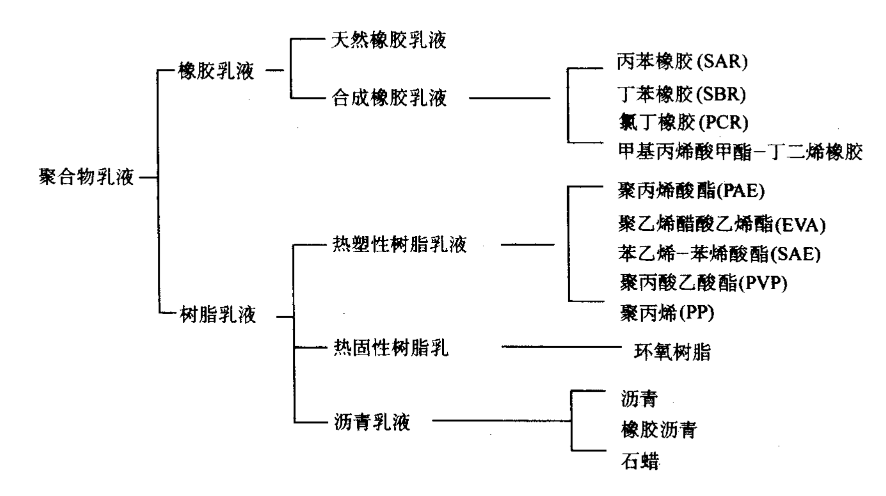


图12.1-1　聚合物胶乳的分类

聚合物胶乳（也称乳液）为粒径在0.05～5 μm范围的聚合物胶粒的水分散体系，由有机液态单体在水中乳化聚合而成，固体含量一般为40%～50%。

聚合物胶乳水泥砂浆的性能主要取决于材料中聚合物的品种和用量，因此聚灰比（聚合物固体物重量与水泥重量之比）是配制聚合物胶乳水泥砂浆的一项主要参数。此外，加入聚合物胶乳有一定的减水作用，因此为获得相同的工作性，其水灰比可适当减小。一般聚灰比为5%～20%时，用水量可减少20%～35%。根据现有的经验，聚合物胶乳水泥砂浆的配合比的范围可为：水泥:细骨料＝1:2～1:3，聚灰比:5%～20%，水灰比:30%～60%。表12.1-1给出了对应不同应用场合的聚合物胶乳水泥砂浆配合比。

表12.1-1　聚合物胶乳水泥砂浆的应用及其配合比

应用	示　例	配合比（质量比）			施工厚度/mm
		水泥	砂	胶乳	
铺面材料	民房、厂房、办公室、商店、卫生间等地面	1	3	0.2～0.3	5～10
地板	过道、楼梯、化工厂等地坪、车站月台、汽车库、公路等	1	3	0.3～0.5	10～15
防水材料	屋面板、墙板、水箱、游泳池、化粪池、地下仓库	1	2～3	0.3～0.5	5～20
粘结剂	混凝土基底与地面材料、墙面材料、隔热材料的粘结	1	0～3	0.2～0.5	—
	新老混凝土的粘结	1	0～1	>0.2	—
	修补裂缝	1	0～3	>0.2	—

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

续表 12.1-1

应用	示 例	配合比（重量比）			施工厚度/mm
		水泥	砂	胶乳	
耐腐蚀	阴沟、化粪池、化工厂、制药厂、化学实验室地坪等、机床底座	1	2~3	0.4~0.6	10~15
甲板敷层（船甲板、桥面板）	底层	1	2~3	0.9~1.0	1~2
	中层	1	3	0.4~0.6	5~6
	面层	1	3	0.5~0.6	3~4

聚合物胶乳水泥混凝土的配合比一般选择为：聚灰比5%~15%，水灰比30%~50%。表12.1-2为美国混凝土学会（ACI）建议的聚合物胶乳水泥混凝土作为修补材料时的配合比。

表 12.1-2 聚合物胶乳水泥混凝土配合比指南（修补材料）

组 分	用量/kg
硅酸盐水泥	94
骨料（粗骨料和细骨料）	300
聚合物胶乳（含固量50%）	29~38
固形物	14~19
总水量	4~25

聚合物胶乳水泥混凝土制作工艺简单，基本上与普通混凝土相同，在制作过程中应注意以下几点。①聚合物胶乳易带入气泡，所以应当配合使用合适的消泡剂，并且控制搅拌时间和速度，尽量在1 h内完成搅拌和成形；②胶乳的黏结能力很强，需使用高效的脱模剂，并在成形后要及时清理设备；③制备时温度在5~30℃为宜；④养护应采取干湿交替的方式，在最初3天或7天采取湿养护，而在之后采取干养护，以促使聚合物胶乳成膜。

在聚合物胶乳混凝土中，聚合物填充和堵塞了混凝土中的较大的孔隙，因此，与普通混凝土相比，聚合物胶乳水泥混凝土中大于200 nm的孔体积减少了，小于75 nm的孔体积有所增加，而总的孔隙率随聚灰比的增加而降低，因此材料的抗水渗性、抗气渗性、抗氯离子渗透能力和抗碳化显著提高。表12.1-3为聚合物胶乳水泥砂浆的氯离子扩散系数数据。

表 12.1-3 聚合物胶乳水泥砂浆的氯离子扩散系数

胶乳种类	空白	SBR	SBR	PCR	PCR
聚灰比/%	0	2.5	5.0	2.5	7.5
扩散系数/$cm^2 \cdot s^{-1}$	9.34×10^{-9}	6.66×10^{-9}	4.34×10^{-9}	1.81×10^{-9}	0.94×10^{-9}

与普通水泥混凝土相比，聚合物胶乳水泥砂浆的抗弯强度、抗拉强度提高显著，这主要是由于聚合物能改善水泥基材与集料界面的粘结，同时聚合物本身的抗拉性能也普遍优于混凝土。但抗压强度没有明显的改善。表12.1-4给出了聚合物胶乳水泥砂浆强度的一些典型的实验结果。

聚合物胶乳水泥混凝土或砂浆的弹性模量较低，约为$(10\sim30)\times10^3$ MPa，而变形性提高显著（图12.1-2）。聚合物的加入对泊松比影响不大。

与普通混凝土相比，聚合物胶乳水泥混凝土对各种基底（如老混凝土、岩石、陶瓷、金属、木材及砖）的粘结强度大大改善。图12.1-3为用SBR和PAE配制的聚合物胶乳水泥砂浆的实验结果。

表 12.1-4 聚合物胶乳水泥砂浆强度

胶乳种类	聚灰比/%	抗弯强度/MPa	抗压强度/MPa
空白	0	3~5	18~20
NR	10	4~6	15~17
	20	2~3	4~5
PCR	10	5~6	18~19
	20	9~10	31~34
SBR	10	6~9	15~29
	20	7~12	17~32
PAE	10	6~8	16~18
	20	6~9	14~20
EVA	10	6~9	18~29
	20	6~11	19~32

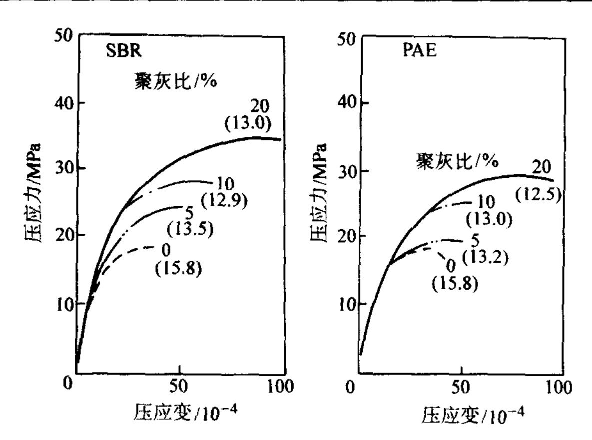


图 12.1-2 聚合物胶乳水泥砂浆抗压应力-应变曲线（弹性模量 GPa）

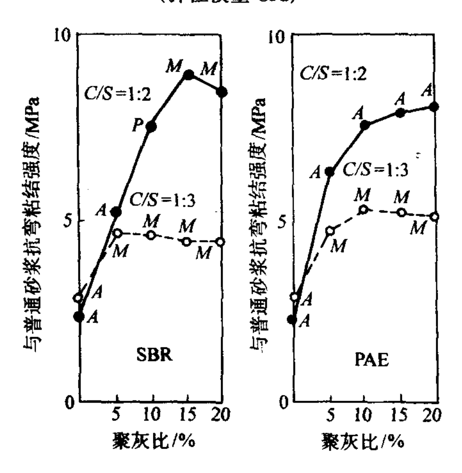


图 12.1-3 聚合物胶乳水泥砂浆与普通砂浆的抗弯黏结强度
M—基底破坏；*A*—界面破坏；
P—聚合物胶乳水泥沙浆破坏

此外，由于聚合物胶乳水泥混凝土的总孔隙率降低，其抗冻性有所改善。图 2.1-4 为采用传统方法和聚合物预裹砂方法制备的丙苯橡胶（SAR）水泥砂浆在经过 100 个冻融循环的重量损失。同时聚合物胶乳水泥混凝土有优异的抗冲耐磨性能。

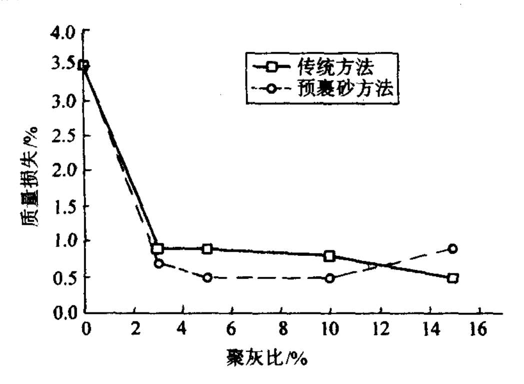


图 12.1-4　SAR 改性砂浆的抗冻融循环实验结果

聚合物水泥混凝土的耐化学侵蚀性与聚合物的品种、掺量、侵蚀介质的种类有关，通常它不能抵制无机酸、有机酸，尤其是硫酸的侵蚀有机溶剂对它也有一定的侵蚀作用。

聚合物胶乳水泥混凝土的强度会随温度升高而减小，尤其当温度超过聚合物的玻璃化温度后。常用的聚合物的玻璃化温度为 80～100℃。

再分散聚合物粉末水泥混凝土或砂浆的原理基本上与聚合物胶乳水泥混凝土一样。只不过用的是聚合物粉末而不是聚合物胶乳，通常是将聚合物粉末干拌到水泥与集料的预拌物中，然后再加水湿拌。聚合物粉末在湿拌过程中重新被乳化，从而与聚合物胶乳一样对水泥混凝土起作用。商品化的再分散聚合物粉末品种有 EVA（聚乙烯－醋酸乙烯酯）、VA/VeoVa（醋酸乙烯酯-羧酸乙烯酯共聚物）等。再分散聚合物粉末的优点是使用方便，但是其作用效果相对聚合物胶乳稍为逊色。

水溶性聚合物水泥混凝土是在水泥混凝土中加入少量水溶性聚合物粉末或水溶液，其目的通常是改善拌和料的和易性，明显提高浆体的保水性，这对浆体与多孔基底的粘结强度（如瓷砖、砂浆、混凝土）是十分有利的。加入水溶性聚合物后，水泥的凝结时间可能会延长。常用的聚合物有甲基纤维素、聚乙烯醇等。

2　聚合物浸渍混凝土（PIC）

聚合物浸渍混凝土最早由美国科学家所发明。当水泥混凝土以正常方式配制和养护时，在水泥浆体中存在大量毛细孔隙，即使混凝土经很好的养护后也是如此。如果留在毛细管中的水分可以去除掉，并代之以某些固体材料，则由于孔体积大量消除，可大大改善混凝土的性能，这就是聚合物浸渍混凝土的基础。通过对已硬化的水泥混凝土进行有机单体浸渍、聚合处理，聚合物填充混凝土孔隙，既降低了材料的总孔隙率，又能够增强水泥与集料之间的界面，从而大大提高水泥混凝土材料的强度、耐冻融性、耐磨性、耐化学腐蚀等性能。许多不同品种的单体已成功地用以生产聚合物浸渍混凝土。单体所要求的性质包括黏度低、沸点比较高、触变性小、聚合方便、价廉。单体浸渍液的主要成分为低黏度的乙烯基单体，如甲基丙烯酸甲酯（MMA）、苯乙烯（S）、丙烯酸丁酯（BA）、丙烯酸甲酯（MA）等。上述单体可以单独使用，也可以混合使用。此外，在单体浸渍液中还应添加适当的外加剂或改性剂，如交联剂、塑化剂、引发剂、促进剂、阻聚剂、偶联剂等。聚合物浸渍混凝土所用的浸渍液如单体、交联剂、引发剂、促进剂等都是有毒、易燃、易爆化学品，使用时应注意安全。

聚合物浸渍混凝土的制作分为两类：水泥混凝土预制构件的浸渍和现场水泥混凝土的浸渍，它们都必须进行：①干燥混凝土；②以单体浸渍混凝土；③单体聚合。干燥的目的是排除基材中的水分，可采用热空气、红外加热等，推荐的混凝土干燥温度为 150℃。抽真空和加压可加快浸渍速率和提高浸渍率。单体聚合可采用辐射法、化学法、加热法，其中热水聚合工艺简单，最为常用 。图 12.1-5 为预制砂浆或混凝土构件浸渍的工艺流程。图 12.1-6 为现场浸渍的工艺流程。

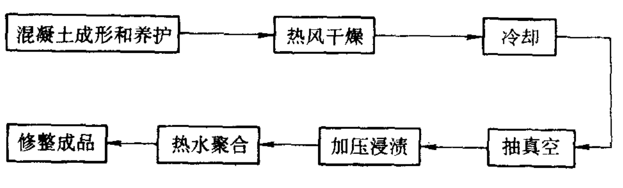


图 12.1-5　水泥混凝土构件浸渍的工艺流程

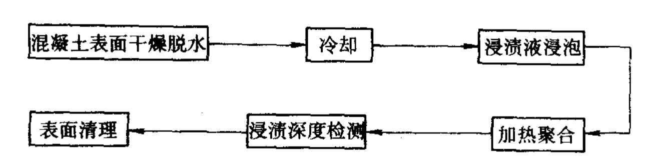


图 12.1-6　水泥混凝土现场浸渍的工艺流程

普通水泥混凝土经聚合物浸渍后，其力学性能、耐久性能和耐化学腐蚀性能均有明显的提高。表 12.1-5 为采用聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯浸渍的混凝土的性能。完全浸渍的聚合物浸渍混凝土，其抗压、抗折和抗拉强度比没有浸渍的混凝土增长了 2～4 倍，但各种强度间的关系仍保持不变，并且聚合物浸渍混凝土的行为更像是一种脆性材料。应力－应变曲线一直到最大荷载的 75%左右仍保持线性（图 12.1-7），而且偏离直线的幅度也不是很大。聚合物浸渍混凝土的断裂能和断裂韧度比未浸渍的混凝土的要高。聚合物浸渍增强了水泥浆体并改善了水泥-集料之间的黏结，其断裂似乎通过集料而发生。

表 12.1-5　聚合物浸渍混凝土的性能

性　　能	空白混凝土	经聚苯乙烯浸渍	经聚甲基丙烯酸甲酯浸渍
抗压强度/MPa	37	70	127
弹性模量/10^4 MPa	2.5	5.2	4.3
抗拉强度/MPa	2.9	5.9	10.6
抗弯强度/MPa	5.2	8.2	16.1
吸水率/%	14	6	4
耐磨性/mm	1.26	0.93	0.37
抗气蚀性/mm	8.13	0.23	0.51
抗水渗/mm·a^{-1}	0.16	0.04	0.04
热导率（23℃）/kJ·（m·K）$^{-1}$	1.98×4	1.94×4	1.88×4
膨胀系数/$10^{-6}K^{-1}$	7.25	9.00	9.48
抗冻融（循环次数，重量损失/%）	490,25.0	620，0.5	750，0.5
耐硫酸（300 天，膨胀率）/%	0.144	0	0

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

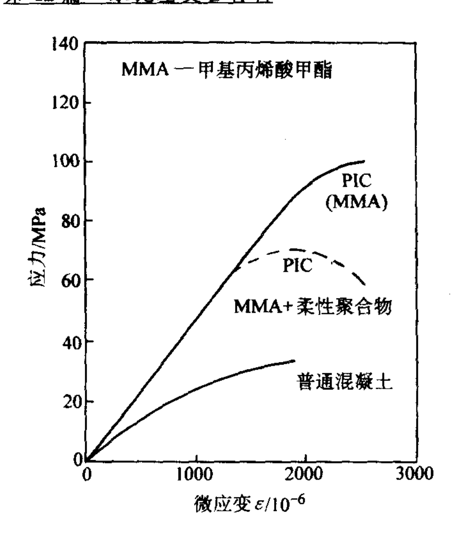


图 12.1-7 PIC与普通混凝土的应力-应变曲线的比较

由于不完全浸渍或者聚合反应不完全，并由于聚合反应时将发生某些收缩，故聚合物浸渍混凝土仍保留某些孔隙率。聚合物浸渍混凝土的强度和弹性模量均与孔隙率有关。辐射法聚合的聚合物浸渍混凝土可以比热聚合的聚合物浸渍混凝土有较高强度，因前者聚合反应比较完全，特别是当使用不易聚合的单体（例如苯乙烯）时更是如此。聚合物浸渍混凝土的强度将随温度的上升明显下降，这是由于聚合物软化的缘故。在这一点上，交联剂能改善其性能。含有交联剂聚苯乙烯的聚合物浸渍混凝土可以在180℃（356℉）下安全使用。

聚合物浸渍混凝土的徐变非常小，可能是普通混凝土徐变的十分之一。这是因为混凝土在浸渍前已经强烈干燥，因此，没有自由水使水泥浆体产生徐变。在较高温度下，当聚合物开始软化时可观察到徐变增加。同样，因为混凝土已经干燥，可以预料无干燥收缩。

聚合物浸渍混凝土许多潜在的应用只是为了改善其耐久性，并不需要大幅度增进所能达到的力学性能。浸渍导致耐久性显著提高（见表12.1-5），这主要是由于渗透性明显下降的缘故，因为毛细孔系统为聚合物所填充，侵蚀性化合物只能侵蚀混凝土的外表面，而不能渗入内部。再者，混凝土的外表常有一层聚合物“外壳”密封着。混凝土的部分浸渍对耐久性有类似的改进，因部分浸渍将有效的封闭混凝土的表面层，即使对力学性能改善不大时也是如此。当采用部分浸渍时，必须注意保证形成均匀的浸渍层。耐久性的改善部分也是由于混凝土在浸渍前经过干燥。例如，由于混凝土中不再有可结冰的水，故可期望抗冻融会改善。

虽然聚合物是可燃材料，但当其分布在聚合物浸渍混凝土中后，并不助燃。虽然如此，聚合物能燃烧成碳并产生有害烟气，采用阻燃剂，这些问题可缓解。更重要的是当聚合物浸渍混凝土暴露于高温条件下时，其力学性质有可能降低。这将严重限制聚合物浸渍混凝土在高温情况下的使用。

由于生产工艺复杂和成本高，聚合物浸渍混凝土应用相对有限。建议使用聚合物浸渍混凝土的大多数情况，是取其能非常显著地改善耐久性。在预制产品方面已进行试验性应用的项目包括：混凝土污水管，用作隧道衬砌的预制管片，采矿用的地下支撑系统，铁路轨枕，码头和防波堤的预制桩等。现场浸渍在桥面板系统、腐蚀性工业环境的地板等领域内应用前景很大。

3 无宏观缺陷水泥（macro-defect-free cement，MDF）

20世纪80年代初，英国帝国化学工业公司的Birchall和其合作者提出了一类新型的聚合物水泥基复合材料，他们称之为无宏观缺陷水泥（macro—defect—free cement，缩写为MDF水泥），并用这种材料制成了世界上第一根水泥弹簧，在水泥基材料学术界引起了很大的震动，被认为是对水泥基材料研究开发的一个重大突破。

MDF水泥由硅酸盐水泥或高铝水泥和水溶性大相对分子质量聚合物（如PVA、HPMC等）组成。其制备方法如下：将水泥、PVA和水（质量比为100:7:11）的混合物置于星形搅拌机中预拌成潮湿的团粒状的混合物，再将其装入双辊混炼机中在常温下以非常高的剪切速率（$\approx 100\ s^{-1}$）混炼30 s，这样得到了一种具有可塑性的混合物，其屈服应力很低，就像真正的塑性材料（类似油灰）。这种塑性混合物在混练中被压制成柔软的薄片，然后将柔软薄片在80℃温度和适当压力（5 MPa）条件下养护10 min，然后利用层压方法排走夹杂的空气，再根据需要改变形状或加工成其他尺寸，但它也可以被挤出。最后，为了使强度充分发展，需在80℃条件下干养护25 h，以除去多余的溶剂，完成聚合物的横向耦合。

MDF水泥最显著的特点是孔径小（不含有大于15 μm的孔）、孔隙率比较低（一般在1%以下）和强度高（抗折强度可超过250 MPa），下面列出MDF水泥可达到的工程性质。

抗压强度	>500 MPa
抗折强度	250 MPa
弹性模量	50 GPa
断裂韧度	$3\ MPa\cdot m^{1/2}$
密度	$2.4\ g\cdot cm^{-3}$
线胀系数	$10^{-6}\ K^{-1}$

MDF水泥的发明人从Griffith断裂理论出发，认为这种材料之所以具有如此高的强度是因为其中排除了在普通水泥浆体中控制强度的大孔。因而命名为MDF水泥。近几年，人们对MDF水泥中有机高聚物的作用进行了更深入的研究，发现排除大孔仅是导致MDF水泥高强度的因素之一，现在知道这种材料实际上是化学和物理的共同作用，其中聚合物起着流变辅助剂、减小内部颗粒间的摩擦系数和与水化产物起反应的作用，在水泥和聚合物之间形成了类似陶瓷性能的一种复杂结构。因此，许多学者认为称其为有机陶瓷（或有机水泥）较为合适。

初期的MDF水泥存在明显的湿敏性缺陷，即在高湿度环境下其力学性能大幅度下降。如将其置于水中7天，抗弯强度仅为原始强度的30%左右，再次烘干后，强度能部分恢复，但不能达到原始值。MDF水泥湿敏性的原因在于：水溶性聚合物吸收水分后软化；材料表面的水泥颗粒水化脱落；未水化水泥颗粒的重新水化，导致材料界面层破坏；聚合物在水泥水化产生的高碱度环境中发生降解反应。显然聚合物的水溶性是导致MDF水泥湿敏性的主要原因。采用非水溶性聚合物制作MDF水泥是改善其湿敏性的最好方法。以高铝水泥、酚醛树脂单体及塑化剂为主要原料制备MDF水泥时，加工过程中不需要加入水分，引起水泥水化反应所需的水分仅由酚醛树脂单体在缩聚过程中释放出来的水分子提供。这样制得的材料内部不含有水溶性聚合物相，从根本上解决了以PVA或PAM制得的MDF水泥的湿敏性问题，使其耐水性得以极大提高。其典型配合比如表12.1-6所示。

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

表 12.1-6　酚醛树脂 – 高铝水泥 MDF 水泥配合比

组　分①	质量比例	质量分数/%
高铝水泥	100.00	79.8
酚醛树脂	13.06	10.4
甲醇	8.24	6.6
N – methoxymethyl 6 – nylon	1.70	1.4
甘油	2.30	1.8

① N – methoxymethyl 6 – nylon 用于增加材料的塑性。甘油用作塑化剂。

这种材料的搅拌以及混炼所用的设备和方法与传统的 MDF 材料一样，但根据材料的目标性能，可以选择不同的热压处理程序，如采用 200℃ 18 h 可得抗弯强度达 120 MPa 的材料。如果在混炼之后再进行了 80℃和 6 MPa 的热压处理，抗弯强度可提高一倍。为获得最高抗弯强度，升温速度需慢，且在 65℃或稍高温度处保持 30 min 以上。表 12.1-7 列出酚醛树脂 – 高铝水泥 MDF 材料的一些典型性能。

表 12.1-7　酚醛树脂 – 高铝水泥 MDF 材料的典型性能

性　能	数据
抗弯强度/MPa	120 ~ 220
弯曲弹性模量/GPa	32 ~ 45
抗压强度/MPa	300
临界应力强度因子/MPa·m$^{1/2}$	1.8
密度/g·cm^{-3}	2.2
线胀系数/10^{-6}·K^{-1}	17.8
热导率/W·(m·K)$^{-1}$	0.8
直流电阻率/Ω·cm	10^{13} ~ 10^{14}

如图 12.1-8 所示，酚醛树脂 – 高铝水泥 MDF 材料在室外气候条件下和 20℃水中一年时间，弹性模量没有变化，抗弯强度仅有很小幅度的降低，基本上克服了湿敏性问题。日本前田混凝土公司已进行了酚醛树脂 – 高铝水泥 MDF 材料在多种领域应用的尝试，图 12.1-9 为用其制备的用于注模机器中的热绝缘片。MDF 水泥尤其适用于作为轻质薄壁结构，以及用于建筑物的内部覆层，但鉴于它是一种新材料，目前还没有商业应用。

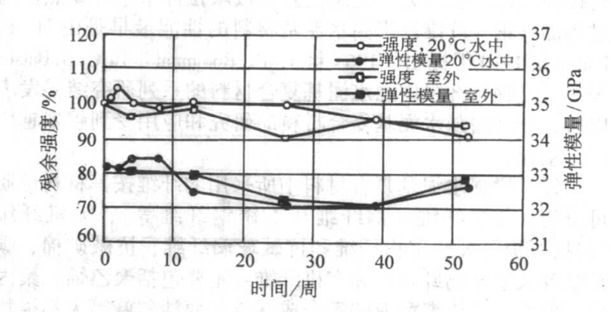


图 12.1-8　酚醛树脂 – 高铝水泥 MDF 材料的耐久性

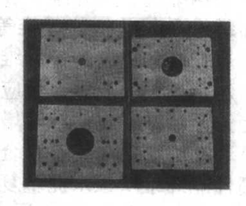


图 12.1-9　酚醛树脂 – 高铝水泥 MDF 材料制备的用于注模机器中的热绝缘片

编写：吴科如（同济大学）
张　东（同济大学）

第2章　纤维增强水泥基复合材料

纤维增强水泥基复合材料是以水泥基材料（包括硬化水泥浆体、砂浆和混凝土）为基体，以金属纤维、无机纤维或有机纤维为增强体组成的复合材料。它克服了水泥基材料的抗拉强度低、脆性大、抗裂性差和极限拉伸率小等缺点。通过掺加（钢）纤维以提高水泥基材料的性能最早是由H. F. Porter在1910年提出。1963年J. P. Rommualdi和G.B.Batson等关于（钢）纤维增强水泥基复合材料的系列研究结果发表以后，纤维增强水泥基复合材料的研究和应用受到越来越广泛的重视。

纤维增强水泥基复合材料中所采用的纤维按其材料性质可分为：金属纤维（钢纤维和不锈钢纤维等）、无机纤维（包括石棉等天然矿物纤维和抗碱玻璃纤维、抗碱矿棉、碳纤维等人造矿物纤维）和有机纤维（主要包括聚乙烯、聚丙烯、尼龙、芳族聚酰亚胺等合成纤维和西沙尔麻等天然植物纤维）。按纤维的弹性模量可分为高弹模纤维（其弹性模量高于水泥基材料，如钢纤维、碳纤维、玻璃纤维等）和低弹模纤维（如聚丙烯纤维和某些植物纤维等）。按纤维的长度则可分为非连续的短纤维和连续的长纤维。

目前，在土木建筑工程中获得大量应用的纤维增强水泥基复合材料基本上为钢纤维和玻璃纤维增强复合材料。本节将介绍钢纤维和玻璃纤维增强水泥基复合材料，以及最近正在发展中的某些高性能纤维增强水泥基复合材料。

1　玻璃纤维增强水泥基复合材料（GRC）

Biryukovich等人最早提出并开始了玻璃纤维增强水泥基复合材料的研究。由于碱性的水泥水化产物对玻璃纤维具有腐蚀作用，其［SiO_2］网络骨架容易遭受碱性物质的腐蚀而破坏，使得玻璃纤维的强度在水泥基体中会发生大幅度降低。因此，对应用于玻璃纤维增强水泥基复合材料中的水泥基材和和玻璃纤维需作必要的选择或处理。如采用低碱度的高铝水泥（其液相pH值为11.8~12.05，总碱量为0.15%~0.20%，水化时不形成氢氧化钙沉淀），或采用火山灰质材料（如粉煤灰）或细砂代替部分水泥，由于粉煤灰或细砂可以吸收硅酸盐水泥水化时释放的氢氧化钙，生成水化硅酸钙，以减小对玻璃纤维的腐蚀作用，从而提高玻璃纤维增强水泥基复合材料的耐久性能。另一方面，在制备玻璃纤维增强水泥基复合材料时，可选择耐碱性好的玻璃纤维，如A玻璃、E玻璃和氧化锆玻璃纤维。其中，氧化锆玻璃纤维比前两种具有更高的耐碱性能。在玻璃纤维增强水泥基复合材料中，玻璃纤维的掺量一般为水泥基体质量的5%左右（3%~6%）。

1.1　玻璃纤维增强水泥基复合材料的生产工艺

玻璃纤维增强水泥基复合材料的性能很大程度上取决于所用的生产方法。人们最初效仿玻璃纤维增强塑料制备GRC，并逐渐形成了一些适应水泥基材料特性的GRC制品生产工艺，简述如下。①重力成形法：将玻璃纤维增强的预拌料在开口模或双边模中进行浇灌成形，并通过附着式的振动器使流动性较差的预拌料在模板中分布均匀。该方法与预制混凝土类似，其优点是能够制造断面很薄的制品。②压制成形法：预拌料在模板内加压成形，以提高成品的致密度和表面光洁度。该方法主要用于生产形状简单而且表面装饰性较好的薄板制品等。③注模成形法：该方法是将含有增稠剂和玻璃纤维的预拌料用泵注入密闭的模板内，可用来生产窗框、篱笆柱、空心柱等制品，其不足之处是在泵送过程中会造成玻璃纤维的损伤，在制品的表面也经常会产生小孔等缺陷。④挤压成形法：采用挤压成形法可以生产形状复杂的构件，而且由于形状复杂，常常需要振动以使拌合料在模具中流动和分布均匀。通过调整振动和挤压方式，能够使制品中的纤维作有利的取向。⑤喷涂法：包括喷射-抽吸法和直接喷涂法两种，二者的基本原理是相同的。喷射-抽吸法将连续纤维引送到由空气压缩机操作的喷枪，将纤维切成10~50 mm长，并同时与水泥浆高速喷至带有滤板的成形表面。多余的水分靠真空吸走。该方法可以实现自动化操作。⑥缠绕法：该方法主要用于生产GRC管道。将连续的玻璃纤维在水泥槽内用水泥浆浸渍，然后，按预定的角度和螺距缠绕在卷筒上，在缠绕的过程中，将水泥浆和短纤维喷在卷筒上。然后采用碾压机碾压，并抽去多余的水和水泥浆。采用缠绕法生产的制品中，玻璃纤维的体积含量可达15%，因此具有很高的强度。⑦层压法：将经过浸渍的连续纤维、玻璃纤维毡或连续纤维织物放入模具中，然后靠振动或加压来促使水泥浆的渗透。

1.2　玻璃纤维增强水泥基复合材料的性能

(1) 力学性能

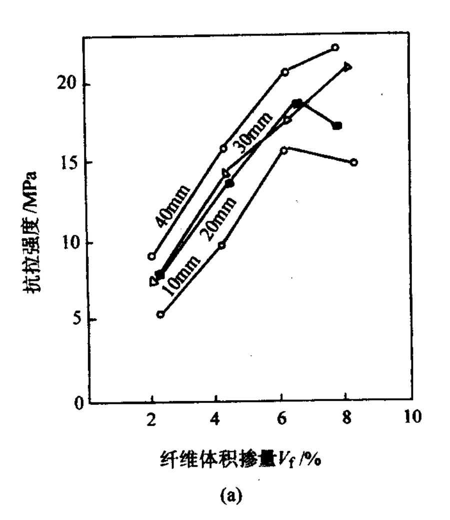
玻璃纤维增强水泥基复合材料的各种强度性能比水泥基材均有不同程度的提高，其中抗拉强度、抗弯强度、抗冲击强度及断裂韧度提高非常明显。而且，性能的改进取决于复合材料制备的各项参数，如纤维的体积掺量、纤维的长度以及水泥基体的性能等。

在相同的水/灰比的条件下，不掺玻璃纤维的水泥基体的抗拉强度一般不会超过5 MPa，而通过掺入玻璃纤维可以使复合材料的抗拉强度线性提高。但是玻璃纤维的掺量有一个极限，如果超过该极限，则复合材料的性能不但不会得到提高，反而出现明显的降低，如图12.2-1所示。出现这一现象的原因是：当玻璃纤维掺量过大时，拌合料的流动性大大降低，需增加用水量以改善拌合料的流动性，同时，过多的玻璃纤维必然向拌合料中带人大量的空气，使复合材料中孔隙率增大和界面黏结效果降低，最终导致复合材料性能的下降。玻璃纤维的掺入对改善复合材料的抗冲击性能和断裂性能均非常显著。实验结果表明：玻璃纤维增强水泥基复合材料的抗冲击强度随玻璃纤维的体积含量的增加而线性提高。但是，5%含量以下的玻璃纤维对改善复合材料的抗压强度、抗扭强度和层间剪切强度，以及弹性模量的效果不明显。

(2) 耐久性

尽管采用低碱水泥和耐碱玻璃纤维，水泥基体在较长的时间内会对玻璃纤维侵蚀，造成损害。因此，玻璃纤维增强水泥基复合材料的各项性能还是会随时间而下降，尤其是抗冲击强度和抗拉强度下降比较明显。研究表明，在改善GRC的耐久性方面，提高玻璃纤维的耐碱性非常有效。图12.2-2为玻璃纤维增强高铝水泥复合材料的抗冲击强度随时间的变化情况。

为改善GRC的耐久性，人们对玻璃纤维进行改性。如研究出了含ZrO_2的耐碱玻璃纤维，该纤维浸泡在碱性的水泥浆提取液中，虽然在早期抗拉强度会发生大幅下降，但在180天后，抗拉强度保持稳定不变，而且，其弹性模量不发生明显的变化。另外，也可在普通玻璃纤维表面涂覆各种树脂，以提高其耐碱性。



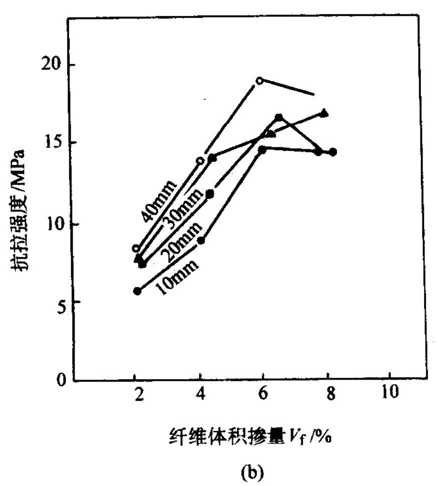


图 12.2-1　玻璃纤维增强水泥基复合材料 28 d 的抗拉强度随玻璃纤维体积掺量的关系曲线

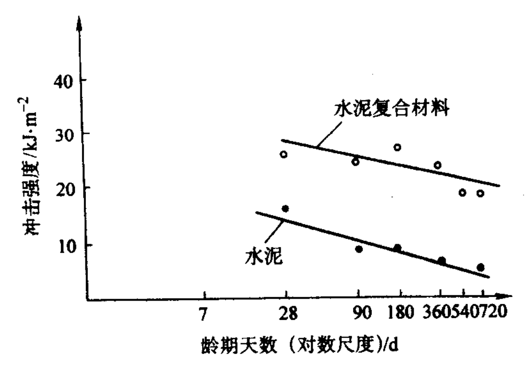


图 12.2-2　玻璃纤维增强高铝水泥复合材料的抗冲击强度随时间的变化

1.3　玻璃纤维增强水泥基复合材料的应用

玻璃纤维增强水泥基复合材料由于具有轻质高强的优点，可用来制作覆面墙板。GRC 覆面墙板目前的发展趋势是薄型化和大型化，已出现尺寸达 5.5 m×2.5 m，而厚度仅为 5～10 mm 的覆面墙板。而且可以用该类薄板制作夹层结构，嵌入保温或隔热材料，作为轻质保温建筑制品，用于高层建筑中。GRC 的另一个用途是制作永久性模板，包括现浇钢筋混凝土地面所用的方格模壳、桥梁施工中使用的永久模板等。此外，GRC 还可用于制作水上或海上浮动码头及通道，甚至船体。有专家预计，随着技术的成熟，制造直径达 1 m 的 GRC 管道取代厚重的钢筋混凝土管将成为可能。

2　钢纤维增强水泥基复合材料

在各种纤维增强水泥基复合材料中，钢纤维在提高水泥基材料的各项性能方面，效果最好。同时，对钢纤维增强水泥基复合材料的研究起步最早，研究成果也最丰富。因此，钢纤维增强水泥基复合材料已广泛用于公路路面、机场道面、桥面、防水屋面、工业地坪，以及水工、港口、海洋工程、隧道、涵洞、建筑结构、抗震及节点工程、国防抗爆与弹道工程等。由于优异的技术经济效果，钢纤维增强水泥基复合材料是目前国际上公认的一种极有生命力的水泥基复合材料。

2.1　钢纤维的特性和种类

描述钢纤维特性的参数包括：纤维长度（l_f）、纤维直径（d_f）、长径比（l_f/d_f）、纤维形状和纤维强度及弹性模量等。在绝大多数的应用场合，钢纤维的强度和弹性模量均远大于水泥基材料的对应量，因此，这两项参数对钢纤维增强水泥基复合材料的综合性能影响较小。而有关纤维尺寸和形状的参数与复合材料的性能密切相关。

钢纤维最普通的横截面为圆形，直径（d_f）范围 0.4～0.8 mm，长度（l_f）范围 25～60 mm，纤维长度太小，将影响其增强效率；而太长则会阻碍钢纤维在水泥基材料中的均匀分散，甚至产生结团，最终对复合材料的性能是有害的。而且，如果纤维过长，超过其临界长度（l_{fcr}）时，钢纤维的失效形式将由拔出变为拉断，这对钢纤维的增韧效果是不利。纤维的长径比（l_f/d_f）是影响钢纤维增强效果的另一个重要参数。在一定的范围内，l_f/d_f 越大，钢纤维的增强效果越好，长径比一般小于 100，通常为 40～80。对于非圆形纤维，d_f 一般取为当量直径 d_{fe}。A.E.Naaman 指出，为了适用大多数非圆形截面纤维，宜用纤维固有的有效性比（FIER）代替长径比。纤维固有的有效性比被定义为被黏结的侧面的表面积与其横截面积之比

$$FIER=\frac{\Psi L}{A}$$

图 12.2-3 表示了圆形、正方形、三角形和矩形纤维的相对 *FIER* 值。可以发现，对于同一横截面积，三角形纤维的效率比圆形纤维提高了 28%，正方形纤维的效率比圆形纤维提高了 12%。纤维的 *FIER* 愈大，在相同的纤维用量下，复合材料的性能愈好；在要求相同的复合材料的性能时，纤维的用量可减少。

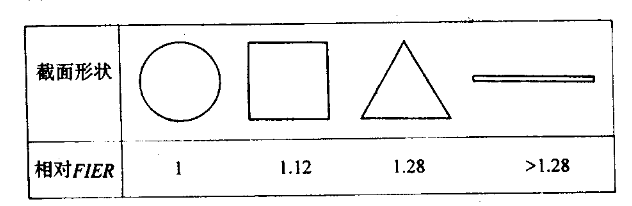


图 12.2-3　可能的纤维截面形状和相应的 *FIER*

事实上，与纤维横截面形状、长度、直径或当量直径和表面变形有关的几何性质可以有无限多的组合。纤维的横截面可以是圆形、矩形、菱形、正方形、三角形、扁平形、多角形或大体上为多角形。为了改善纤维与基材之间的黏结，可以沿纤维长度使其变粗糙或进行机械变形处理。因此，纤维可以是光的、压痕的、变形的、波浪形的、螺旋形的、扭曲的、端部带弯钩、带叶片、带墩头、或其他锚具的。典型的钢纤维的例子示于图 12.2-4。其中扭曲多角形纤维是

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

A.E.Naaman 教授推出的新型纤维。

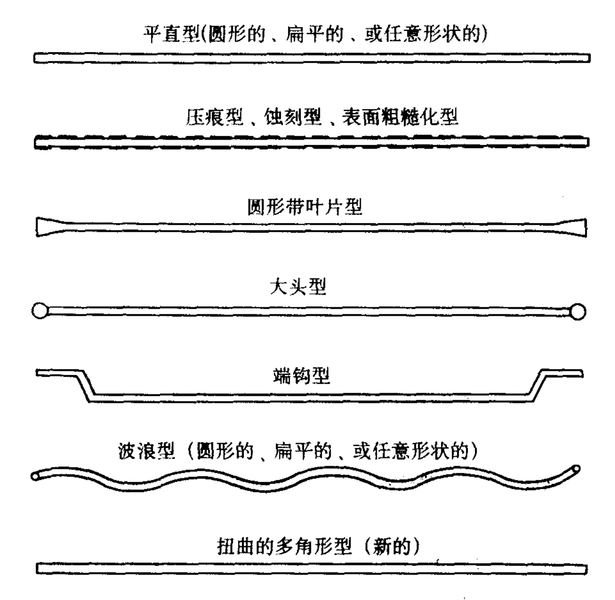


图 12.2-4　钢纤维的典型外形轮廓（扭曲的纤维为新的）

大量实验研究和工程实践表明，端钩型钢纤维对混凝土增强、增韧和阻裂的效果比较好。而方直形状的钢纤维的增强效果最差。钢纤维端钩不仅可以增进钢纤维与水泥基体之间的锚固作用，还提高了纤维-水泥之间的界面黏结效果。而且，端钩角度平缓（一般为 120°），降低了应力集中程度，在复合材料受力时钢纤维的端钩不会对水泥基体造成局部损伤。与方直形钢纤维相比，在相同的掺量的条件下，带端钩的钢纤维增强水泥基复合材料的抗拉强度可进一步提高 15%～20%。由 A.E.Naaman 教授推出的新型的扭曲多角形纤维，是一种非常有效的增加机械黏结的方法，它是将纤维扭曲以达到类似于螺杆一样的轮廓。为使其能顺从地扭曲，纤维的横截面必须是多角形，以便沿长度发展出肋拱。圆形纤维扭曲不可能发展出肋拱，而扁平的纤维扭曲时会形成管状的隧道，它是应力集中的场所，而且以后基材很难渗入其中。因此，多角形或大体上为多角形的纤维不仅具有可以改善粘结的摩擦和黏着分量的相对大的表面对面积之比（图 12.2-3），而且它们可被扭曲而导致很有效的机械锚固或机械黏结。试验表面，通过扭曲提高纤维与基材黏结的效果大大超过由其他机械变形所产生的效果。

2.2　钢纤维增强水泥基复合材料的生产工艺

钢纤维增强水泥基复合材料的生产工艺与普通混凝土相似，但在生产控制上有特殊的要求，其中关键的问题是要使得钢纤维在水泥基体中达到均匀分散的效果，不能出现纤维结团现象。只有均匀分布的钢纤维对水泥基材料具有增强、增韧和阻裂的作用。一般来讲，钢纤维增强水泥基复合材料的生产过程由投料搅拌、运输和浇注成形等三个环节组成。其中投料搅拌和浇注成形两个环节对复合材料的质量影响最明显。

钢纤维增强水泥基复合材料的投料搅拌目前主要采取三种方式。①先干后湿法，即先将固体组分，如钢纤维、粗集料、细集料和水泥进行干拌，使钢纤维预先均匀分布于固体组分中，然后再加水湿拌，达到钢纤维在水泥基体中均匀分布的目的，避免钢纤维在水泥浆的挟带作用下形成钢纤维团的现象的发生。②湿拌法，先将粗集料、细集料、水泥干拌，然后加水湿拌，在湿拌的同时采用钢纤维分散机均匀地加入钢纤维，并继续搅拌。采用湿拌法要配合使用钢纤维分散设备，否则会导致纤维结团现象的发生。③分段加料与搅拌法，先将 50% 的粗集料、细集料和全部的钢纤维干拌均匀，然后将剩余的粗、细集料、全部的水泥和水加入湿拌，至均匀状态。该法所需搅拌时间较长。

在浇注成形环节，钢纤维增强水泥基复合材料最常采用的是振动成形工艺和喷射成形工艺。其中，振动成形工艺与普通混凝土的类似，并已普遍采用，振动设备宜使用平板振动器。如必须采用插入式振动器，则要求振动时，插入的振动器应与平面保持小于 30°的角度，并且振动时间不宜过长。喷射成形工艺是用喷射机经压缩空气将钢纤维与水泥浆的混合料喷射至设计部位。喷射工艺适用于结构支护、加固和修补工程。此外，还有采用挤压成形工艺、灌浆或浸浆成形工艺制备特殊的钢纤维水泥制品。

2.3　钢纤维增强水泥基复合材料的性能

（1）力学性能

钢纤维的掺入可以大幅度提高水泥基材料的轴拉强度。例如，对于强度等级为 C50 的混凝土，纤维体积掺量为 2%，轴拉初裂强度可提高 135%（方直形钢纤维）或 166%（端钩形钢纤维），而轴拉极限强度可提高 182%（方直形钢纤维）或 220%（端钩形钢纤维）。极限拉伸应变增加超过两倍。

钢纤维增强水泥基复合材料的抗弯性能是工程上常用到的参数，因此对这类性能的研究非常多。钢纤维增强水泥基复合材料的抗弯性能包括抗弯初裂强度抗弯极限强度、抗弯韧性和弹性模量等。通过测量完整的荷载-挠度曲线可以得到上述参数。根据纤维品种的不同（形状、尺寸、强度），对于中等强度等级的混凝土材料，掺入 2% 的钢纤维，可提高抗弯初裂强度 75%～100%、抗弯极限强度 120%～180%。对于强度等级为 C40 的混凝土，掺入 2% 的钢纤维，韧度（按 JCI 的简化方法计算）可提高 15 倍（方直形钢纤维）、22.5 倍（端钩形钢纤维）。此外，由于纤维掺量很少，对抗弯弹性模量的影响十分微小。

钢纤维的掺入对水泥基材料的抗压强度的影响远不如抗拉、抗弯等性能显著。例如，在水泥基材料的水/灰比为 0.40 时，掺入 2% 的钢纤维，仅提高抗压强度 5% 左右。

钢纤维对水泥基材料的抗冲击性能也有显著的强化效果。例如，根据美国 ACI544 委员会提出的方法得到的实验结果显示：当纤维体积掺量为 2% 时，钢纤维混凝土的初裂冲击次数可提高到 12 倍（$l_f/d_f=46$）和 14 倍（$l_f/d_f=58$）；破坏冲击次数可提高到 11 倍（$l_f/d_f=46$）和 13 倍（$l_f/d_f=58$）；冲击韧性则分别提高 10 倍和 14 倍。

（2）耐久性能

抗冻性是水泥基复合材料重要的耐久性指标。钢纤维对提高水泥基复合材料的抗冻性效果显著。在水泥基复合材料的水灰比为 0.51，钢纤维体积掺量为 1% 时，经 300 次冻融循环后，其相对动弹性模量仅下降 7%，而素水泥基复合材料在相同条件下，动弹性模量下降值达 1 倍。一般认为，钢纤维提高水泥基复合材料抗冻性的机理是，钢纤维的阻裂效应可以有效抑制因冰冻产生的膨胀压力，同时钢纤维还可以改善水泥基复合材料的孔结构，这两个方面可以相互促进和补充，产生“阻裂”和“缓冲”的双重效应，从而降低了水泥基复合材料中的冻融损伤程，推迟了损伤过程。

耐氯离子腐蚀性能是钢纤维水泥基复合材料的另一项重要的耐久性指标。因为钢纤维的直径很小、比表面积大，一旦有腐蚀发生，必将对钢纤维水泥基复合材料的性能和寿命带来极其不利的影响，它不仅会抵消钢纤维对水泥基复合材料的增强与增韧的效果，而且还会降低承载能力，改变破坏形态，影响使用寿命，严重的也会造成事故，危害安全。英

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

国、美国、日本和澳大利亚等国对钢纤维水泥基复合材料在海滨潮汐作用下的耐腐蚀性能也进行了大量试验研究，认为低渗透性未裂钢纤维水泥基复合材料在海洋环境中具有良好的耐腐蚀性能。而对于高强钢纤维水泥基复合材料，因结构致密，耐氯离子腐蚀的能力又进一步增强。一般认为，钢纤维提高水泥基复合材料的耐氯离子渗透腐蚀能力的机理在于钢纤维可以减小水泥基复合材料的裂缝宽度，而水泥基复合材料的裂缝宽度对氯离子在水泥基复合材料中的渗透至关重要，当裂缝宽度小于 0.2 mm，对氯离子的扩散的影响则十分微小。

2.4 钢纤维增强水泥基复合材料的应用

钢纤维增强水泥基复合材料的应用范围非常广，几乎涉及了国民经济的各个部门。凡对承受弯拉应力、冲击、疲劳荷载等要求较高的结构和制品，均能发挥钢纤维增强水泥基复合材料的独特之处，如公路路面、机场道面、桥面、屋面、工业地坪等非配筋结构和梁、板、柱、抗震节点、轨枕、长桩等配筋结构。

公路路面主要是承受静载弯曲、动载疲劳以及热胀冷缩温度应力的作用。普通的混凝土路面因其脆性较大，抗拉、抗弯强度低，阻裂限缩能力差，因此按其材料性质进行路面设计必然导致路面厚度大，伸缩缝间距小，使用寿命短等问题。为解决这些问题，国外从 20 世纪 70 年代，我国自 80 年代开始采用钢纤维增强水泥基复合材料制作公路路面。与普通混凝土路面相比，采用钢纤维增强水泥基复合材料（钢纤维的体积掺量为 1% ~ 1.2%）制作的公路路面，路面厚度可减小 40% ~ 50%，伸缩缝间距可提高 8 ~ 10 倍，疲劳次数可提高一个数量级。在预应力混凝土轨枕中掺入体积掺量为 1% ~ 1.2%的钢纤维，不仅能够经受动载下复杂的应力状态，而且总承载能力也明显提高。与一般预应力混凝土轨枕相比，掺钢纤维的轨枕的承载能力大幅度提高并超过相关规范的要求。

3 高性能纤维增强水泥基复合材料

根据 1991 年 6 月在德国 Mainz 召开的第一届高性能纤维增强水泥基复合材料国际专题学术讨论会的意见，高性能纤维增强水泥基复合材料不仅要具有高强度、高延性，而且拌合物工作性、可成形性、硬化体的刚度、耐久性、抗渗性、抗冻融性、外观质量与稳定性应具有最佳的组合。可以将下列一些材料考虑为高性能纤维增强水泥基复合材料。

3.1 密实增强混凝土（compact reinforced concrete, CRC）

密实增强混凝土（CRC）是以细颗粒均匀分布致密体系（DSP）为基材，在其中掺入钢纤维而成的一种高性能纤维增强水泥基复合材料。

（1）细颗粒均匀分布致密体系

丹麦的 Aalborg 波特兰水泥公司研制出了一种新型的水泥基材，称为超细颗粒均匀分布致密体系（Densified System with Ultrafine Particles），简称 DSP。DSP 胶结料是由波特兰水泥、硅粉和超塑化剂组成。

硅粉是球形的颗粒，尺寸范围从 0.005 到 0.5 μm，平均直径为 0.1 μm。该粒径比水泥颗粒（0.5 ~ 100 μm）要低两个数量级。因此硅粉可充当水泥颗粒间理想的微填充料，便于形成最紧密的颗粒堆聚。而且，由于硅粉是无定形硅，它将与水泥孔隙中碱性的水化产物的离子发生化学反应。为了帮助达到可能的最大密实度，用超塑化剂来使絮凝的水泥和硅粉颗粒分散，从而有利于它们在拌和和成形时相对滑移，而不影响拌和物的工作性。

典型的 DSP 胶结料含有水泥质量 10% ~ 50% 的硅粉，1% ~ 4%（固体重）的超塑化剂（表面活性剂）和 0.12% ~ 0.22%的水固（即水泥 + 硅粉）比。

硅粉除了填充水泥颗粒间的空隙和与碱性孔溶液中的离子起反应外，由于能阻塞水泥颗粒之间的毛细管道，还可降低内部液体的迁移速率。这就使得 DSP 胶结料和以它为基材的复合材料（砂浆、混凝土）具有非常高的内部黏聚力，从而使其在新鲜状态下的抗泌水性能大大提高，因此这类材料特别适合于水下浇注和用于挤压，碾压工艺。基于同样的理由，DSP 材料通常比普通水泥浆更耐久。由于毛细管被阻塞，使得氯离子的扩散显著降低，研究发现，DSP 材料中氯离子的扩散系数至少比普通水泥浆体低一个数量级。同时即使温度低至零下 35℃，也未发现 DSP 材料中存有可结冰的水。在非常苛刻的冻融试验中，DSP 材料试件可持续九个月，而采用超塑化剂，水灰比为 0.25 的高质量混凝土试件在两周内即出现破坏，可见 DSP 材料具有良好的抵抗冻融破坏的能力。

对于以 DSP 材料为基材的复合材料的抗压强度毋庸置疑，如果采用普通集料，其强度可达 130 MPa；如果采用坚硬的集料（如煅烧铁矾石），则其强度可达 270 MPa（图 12.2-5）。DSP 材料是相当脆的，且强度越高，脆性越大，其脆性远远高于普通水泥浆体。

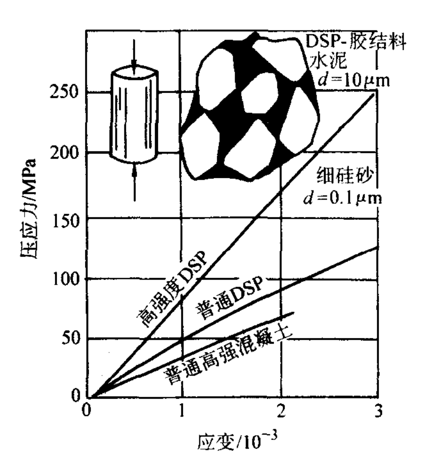


图 12.2-5　DSP 和普通高强混凝土受压时的应力 – 应变曲线

（2）密实增强混凝土（CRC）

以 DSP 为基材，在其中掺入钢纤维可明显改善其力学性能，特别是断裂性能（表 12.2-1）。此种复合材料称为密实增强混凝土。在 DSP 水泥基材料中掺入体积分数 4% ~ 6%的钢纤维已使其呈现应变硬化行为，图 12.2-6 为密实增强混凝土四点弯曲试验时典型的荷载-跨中位移曲线和由应变计量测的至最大荷载时的拉伸应变。

这种复合材料的配合比为：

1）粗石英砂（d = 4 mm）44.6%

2）DSP 胶结料 49.6%，其中水泥 47.6%；硅粉 16.1%；水 33.7%；超塑化剂 2.8%

3）钢纤维（6 × 0.15 mm）3% ~ 12%

在 CRC 中由于 DSP 基材微观结构很密实，从而增大了纤维与周围基材的接触面积，提高了纤维的增强效果。这一观点已经通过将埋入 DSP 水泥砂浆和普通水泥砂浆 60 mm 深的 6 mm 直径光钢筋拔出试验得到证实。事实上，掺有体积比 6%（质量比 20%）、长 6 mm、直径 0.15 mm 钢纤维的 CRC 的极限拉伸应变已接近于软钢的屈服应变值。因此可以在上述基材中加入大量普通钢筋，即使在使钢筋出现屈服的荷载作用下，基材也可能不会开裂。Bache 曾报道了加入占横

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

表 12.2-1　CRC 混凝土的性能

材　料	弹性模量 /GPa	抗拉强度 /MPa	断裂能 /N·m⁻¹	裂缝区变形（CMOD）/μm	材料延性 /m	临界应力强度因子（K_{Ic}）/MPa·m^1/2
水泥净浆	0.7	4	20	5	0.01	0.4
DSP 净浆	15	20	20①	1①	0.000 8①	0.5①
混凝土	30	3	60	20	0.2	1.3
DSP 砂浆	50	20	100	5	0.012 5	2.2
FRDSP（DSP 砂浆 + 钢纤维 V_f = 6%）	60	40	16 000	400	0.60	31

① 所列数据为估算值。

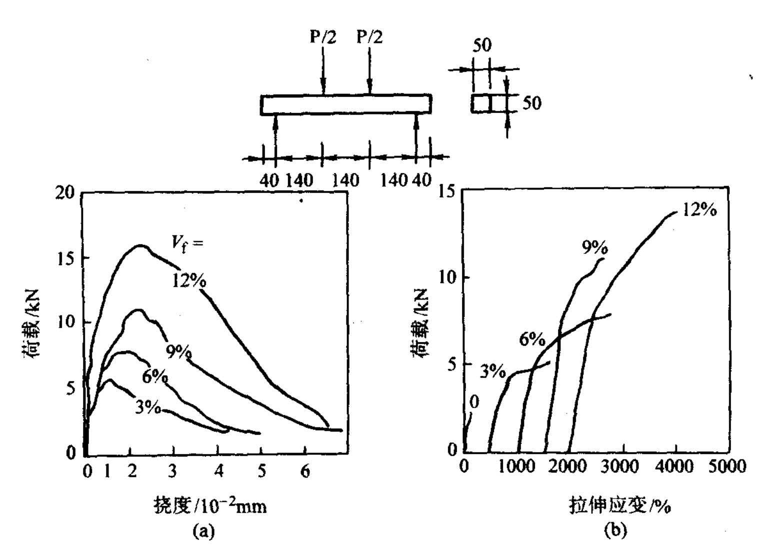


图 12.2-6　(a) 含钢纤维 DSP 材料四点弯曲试验的典型的荷载-跨中位移曲线
(b) 由应变计量测的至最大荷载时的拉伸应变

截面面积为 23% 的普通钢筋的 CRC 受弯曲构件使用情况。图 12.2-7 显示普通钢筋的 CRC 梁的弯曲应力 - 应变图。为了比较起见，普通钢筋混凝土梁的曲线也绘于图中。其弯曲强度比普通钢筋混凝土高一个数量级，接近于钢结构。需强调的是，即使如此大的应变，在 CRC 梁中仍未见表面裂缝。该 CRC 试验梁的配比和配筋细节为：石英砂（d = 4 mm）44.6%，DSP 胶结料 49.6%（水泥 47.6%，硅粉 16.1%，水 33.7%，超塑化剂 2.8），钢纤维（6×0.15 mm）5.8；纵向钢筋——5 根异型钢筋，每根直径 8 mm。纵向钢筋约占横截面积的 10%（$\rho \approx 0.1$）。

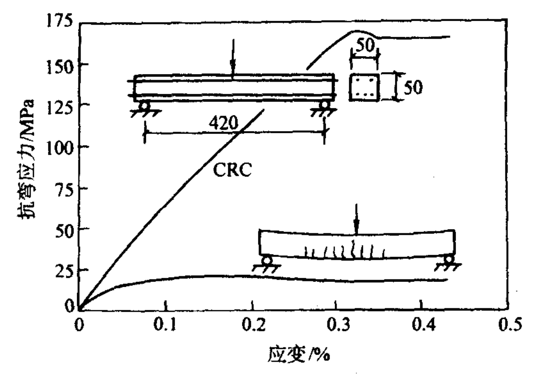


图 12.2-7　CRC 配筋梁三点弯曲试验的弯曲应力-应变曲线
实际试验时，记录荷载-位移曲线（最大荷载 31 kN），再根据弹性梁理论，计算应力和应变，普通钢筋混凝土梁的应力 - 应变曲线仅作相对数量级的比较

CRC 最初仅做暴露于侵蚀性环境中的混凝土表面层使用，其后又用以替代橡胶、钢铁等做容器与反应罐等衬里材料，并用于制作某些模具或工具。预计 CRC 今后将在包括低温材料、工具与模具、建筑物与道路等的快速修补材料、抗冲击材料、电磁辐射屏蔽、防火、防腐以及危险性废物的处理等众多的领域内广为应用，并将用于海洋混凝土工程。配筋的 CRC 由于价格很高，故尚不可能代替普通的钢筋混凝土构件，今后的开发方向是用于建造海岸附近的结构物、大跨度桥梁、地震区的建筑物以及军事防御工程等。

3.2　活性细粒混凝土（reactive powder concrete，RPC）

加拿大的 P. Richard 和法国的 M. H. Cheyrezy 最近研制成功了抗压强度达 200～800 MPa、断裂能达 1 200～40 000 J/m² 的活性细粒混凝土（RPC），这是一种高性能的纤维增强水泥基复合材料。其基本原理是在改善水泥基材性能的基础上再加入一定数量的钢纤维，具体为：

1）通过采用尺寸 < 600 μm 的磨细石英代替普通混凝土中的粗集料和传统的砂以及掺加尺寸比水泥颗粒小的硅粉末改善其均质性；

2）优化颗粒级配（图 12.2-8）以及在凝结之前和凝结过程中对新鲜混凝土施加压力等，增加其密实度；

3）凝结后通过热处理来改善混凝土的微结构；

4）通过加入钢纤维使混凝土具有延性行为。

利用前三条原则可配制出高强度的水泥砂浆，但其韧性并不比普通砂浆好。钢纤维的掺入，提高了其抗拉强度，同时保证了可能获得所要求的韧性。RPC 的断裂能很大程度上取决于钢纤维的掺量，图 12.2-9 为 RPC200 的钢纤维的体积

率对其断裂能的影响。所用钢纤维为直径 0.15～0.75 mm，长 13 mm 的长直型碳钢纤维。

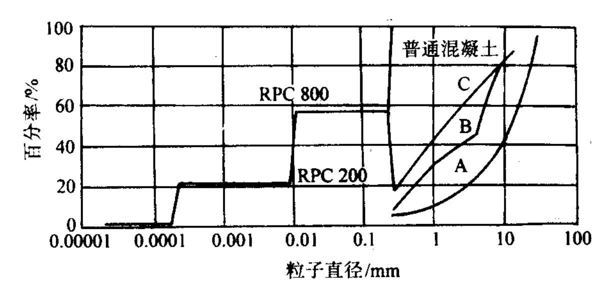


图 12.2-8 RPC 颗粒级配曲线

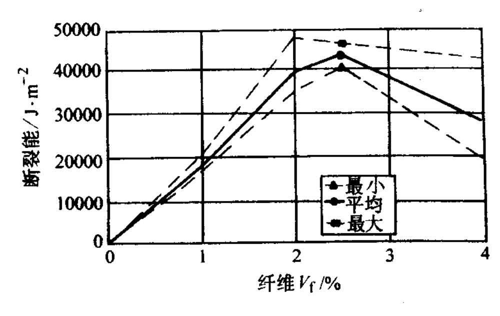


图 12.2-9 钢纤维的体积率对 RPC200 断裂能的影响

典型的 RPC200 和 RPC800 的配合比以及其主要力学性能分别列于表 12.2-2～表 12.2-4。其中较低的抗压强度（170 MPa）相应于在室温下养护 28 天，高的强度（230 MPa）对应于在大气温度下养护 2 天后进行热养护。在 RPC800 中除了以长度 3 mm 的钢纤维代替长度 12 mm 的钢纤维外，其他组分与 RPC200 相同。试件脱模后进行 250～400℃ 的热处理，凝结之前和凝结过程中对其施加 50 MPa 的压力。RPC 的断裂能为 1 200～20 000 J/m²，比普通混凝土高出 10 余倍。若用钢粉代替石英砂可使抗压强度达 8 00 MPa。与普通砂浆相比，RPC 不仅具有很高的强度，还具有很大的弯曲应变和很好的延性行为。

表 12.2-2 典型的 RPC 成分（以质量计） 份

材料	PRC200				RPC800	
	无纤维		掺加纤维		硅质集料	钢质集料
普通水泥	1	1	1	1	1	1
硅粉	0.25	0.23	0.25	0.23	0.23	0.23
砂 150～600 μm	1.1	1.1	11.1	1.1	0.5	—
破碎的石英石子 d_{50} = 10 μm	—	01.39	—	0.39	0.39	0.39
超塑化剂	0.016	0.019	0.016	0.019	0.019	0.019
钢纤维 L = 12 mm	—	—	0.175	0.175	—	—
钢纤维 L = 3 mm	—	—	—	—	0.63	0.63
钢质集料 d < 800 μm	—	—	—	—	—	1.49
水	0.15	0.17	0.17	0.19	0.19	0.19
成形压力/MPa	—	—	—	—	50	50
热处理温度/℃	20	90	20	90	250～400	250～400

表 12.2-3 活性细粒混凝土 RPC200 的力学性能

性 能	指 标
圆柱体抗压强度/MPa	170～230
抗弯强度/MPa	30～60
断裂能/J·m⁻²	20 000～40 000
弹性模量/GPa	54～60
破坏应变/×10⁻⁶mm⁻¹	5 000～7 000

表 12.2-4 活性细粒混凝土 RPC800 的力学性能

性能	指 标
抗压强度	
硅质集料/MPa	490～680
钢质集料/MPa	650～810
抗弯强度/MPa	45～141
断裂能/J·m⁻²	1 200～20 000
弹性模量/GPa	65～75

法国 Bouygues 公司于 1994 年在美国旧金山由 ACI 召开的春季会议上首次将 RPC 公布于世。目前，低抗压强度的 RPC 主要用于制作结构构件。高抗压强度的 RPC 已用于制作钢绞线预应力锚头，用它制作的防护板具有很优异的抵抗炮弹冲击的性能。

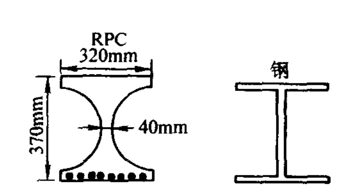
由于 RPC 兼具有高强度、高韧性、高密实性与高耐久性，在一般情况下可不配钢筋，即可用做结构材料。当用 RPC 制作受弯（如梁、板）或受拉（如桁架）构件时，可利用预应力技术以解决 RPC 的抗拉与抗压强度的不对称问题。在此情况下，由预应力钢丝承受主要拉力，而由 RPC 承受次要拉应力与全部加压荷载。图 12.2-10 和表 12.2-5 列出了用 RPC、钢、预应力混凝土与钢筋混凝土所制成的、具有相同承载能力的工字形梁的比较，RPC 梁的横断面尺寸与单位长度质量均显著低于预应力混凝土梁与钢筋混凝土梁，稍大于钢梁，其单价高于预应力混凝土梁与钢筋混凝土梁，但比钢梁低。

在加拿大 Sherbmoke 用 RPC 建造了一座步行/自行车桥梁。该桥单跨长 60m，桥面宽 4.2 m，桥面面积为 202 m²。用 RPC200 钢管混凝土做桁架结构，桁架腹杆为直径 ϕ150 mm、壁厚 3 mm 的不锈钢管，内灌 RPC200，下弦为 RPC 的双梁。RPC 桥面板厚度为 30 mm，每隔 1.7 m 设高 70 mm的加强肋，均按常规混凝土工艺预制。每预制段长 10 m、高 3 m，运到现场后再用后张预应力拼装。该桥所用的 RPC 各组分的质量配合比为水泥 1，硅粉 0.33，磨细石英粉 0.3，石英砂 1.43，钢纤维 0.2，高效减水剂 0.03，水 0.2，水胶比 0.15。

表 12.2-6 列出了在同一工程上使用 RPC200、高性能混凝土 C60、普通混凝土 C30 时的原材料耗量估算。由该表可知，使用 RPC 可大大减少原材料的耗量。

法国 Bougyues、Lafarge 与 Rhodia 三家公司已联手开发 RPC，作为他们的专利技术，并在世界范围内注册了“Ductal”商标，除了用细钢纤维做增强材料外，还使用了维纶、丙纶等合成纤维。近年来还开发了具有高耐火性的 DuctaAF 新品种。2002 年 5 月法国已公布了《超高强纤维增强混凝土的推荐设计与使用规程》。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET



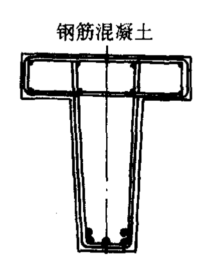


图 12.2-10 用 RPC、钢、预应力混凝土与钢筋混凝土制成的工字形梁的横断面

表 12.2-5 四种不同材料的工字形梁的横断面尺寸、单位长度质量与单价

对比项		RPC 梁	钢梁	预应力混凝土梁	钢筋混凝土梁
横断面尺寸/mm	高	370	350	700	700
	宽	320	300	350	600
质量/kg·m^{-1}		140	112	467	530
单价/法郎·m^{-1}		450	500	390	400

表 12.2-6 同一工程上使用三种不同混凝土的原材料耗量比较

对比项	NC30	HPC60	RPC200
计算等效截面厚度/mm	500	400	150
混凝土体积/m^3	126	100	33
单方胶凝材料用量/kg·m^{-3}	350	400	705
水泥总用量/t	44	40	27
集料总用量/t	230	170	60

3.3 注浆纤维混凝土（SIFCON）

普通钢纤维增强混凝土是由钢纤维与混凝土的各组分拌和而成，当所用钢纤维的长径比较大，且掺量较高时，则在拌制过程中纤维难于在拌合料中均匀分散，并且还会结团，因此，普通钢纤维增强混凝土的钢纤维体积率一般 < 2%。

为提高钢纤维在混凝土中的掺量以期制得薄壁的构件，1968 年 Haynes 首次报道了使用钢纤维预先填在模具中再注入水泥浆的成形方法。1978 年起，Lankard 等对此种成形方法进行了系统、全面的研究，使钢纤维的体积率达到 20%，从而获得一种高强度与高延性的新型纤维增强水泥基复合材料，并命名为注浆纤维混凝土“SIFCON”。SIFCON 之所以具有优异的力学性能，主要是采用了注浆工艺，使复合材料具有尽可能高的纤维体积率、尽可能大的纤维长径比、适宜的纤维取向，同时通过选用合适的基材，使基材-纤维有较大的黏结强度。

配制 SIFCON 时，水泥基材中不含粗集料，通常采用由水泥与硅灰或粉煤组成的料浆，或在其中加入细砂。基材中加入适量硅灰（约为水泥质量的 10%），有利于强度的提高；而加入适量粉煤灰（约为水泥质量的 20%），有利于增进料浆的流动性。在基材中加入细砂（粒径一般小于 125 μpm)有利于降低收缩，胶砂比一般取 1:1 ~ 1:1.5。为使料浆在较低水胶比时具有较好的流动性，必须掺加适量的高效减水剂。料浆的水胶比通常为 0.30 ~ 0.35。基材（即料浆）的组成应兼顾其流动性以及要求的的强度。

SIFCON 的制备工艺为：先用手工或纤维分布装置将钢纤维填满在有一定形状的模具中或周围有边框的模板中，钢纤维在模具或模板中的填放体积率很大程度上取决于纤维的几何形状与尺寸，以及填放方法。通常处于 5% ~ 20% 范围内，个别情况甚至可达 27%。然后再将已拌制好的料浆灌入模具或模板的纤维层中，为使料浆能均匀地填满纤维层，可适度振动模具。当纤维用量较大，且填实程度较高时，则应采用压力注浆法。纤维在 SIFCON 中的取向取决于所成形的制品的形状与尺寸、纤维的长度以及填放方法等。制备厚度不大于 25 mm 的预制品，纤维取向趋于二维乱向。纤维愈短，则愈趋向于三维乱向。制作板状试件时；用手工撒布纤维，则纤维趋向于二维乱向。纤维取向在模具边缘存在“边缘效应”，即在模具边缘附近纤维的分布量少于距边缘有一定距离的内心，而且在个别处可能出现纤维空缺或按垂直方向排列。若将已填满纤维的模具放在一定强度的磁场内，则可通过磁力线的作用调整模具边缘区域内纤维的分布状况。

影响 SIFCON 力学性能的主要因素有基材性能、纤维体积率、纤维取向与纤维的几何形状。

基材性能，特别是其与钢纤维的黏结强度对 SIFCON 的力学性能有显著影响，因此，采用高强度水泥、降低浆体的水胶比、减少粉煤灰的掺量及掺入一定量的硅灰均有利于提高 SIFCON 的力学性能。

普通钢纤维增强混凝土钢纤维体积率一般不超过 2%，对抗压强度无明显影响。但在 SIFCON 中因钢纤维掺量很高而使抗压强度有显著增高，随纤维掺量的不同，一般可达到基材抗压强度的 2 ~ 3 倍。纤维取向对 SIFCON 的抗压强度也有很大影响，纤维取向与受荷方向垂直，有利于抗压强度的提高。纤维的几何外形也会在一定程度上对 SIFCON 的抗压强度有所影响。Lankard 在试验室中制作的 SIFCON 试件，其 28d 龄期的抗压强度为 63 ~ 190 MPa，最高值可达210 MPa。图 12.2-11 为 SIFCON 试件受压时典型的荷载-变形曲线，可见 SIFCON 受压时不仅具有很高的抗压强度，还具有极大的变形能力和很大的延性，其能量吸收值要比素混凝土高出 1 ~ 2 个数量级，而且在加压至一定程度时试件中出现多重开裂并呈现应变硬化现象。Lankard 测得 SIFCON 受压的弹性模量值在 14 ~ 25 GPa 范围内，高于素混凝土。

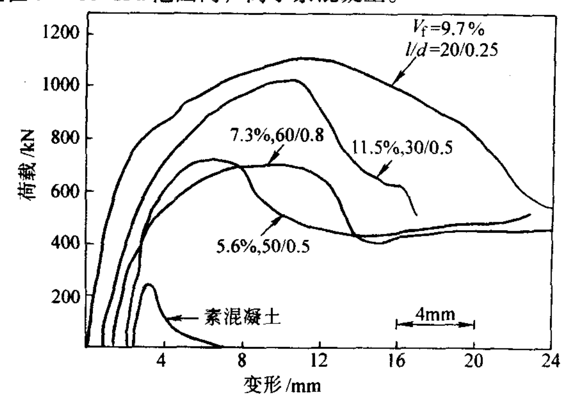


图 12.2-11 SIFCON 试件受压时典型的荷载-变形曲线

钢纤级：端钩形，具有不同的直径与长度；
基材：水泥-粉煤灰浆体；试件：
ϕ102 mm × 178 mm 的圆柱体，成形后经 28 d 雾室养护

钢纤维的几何形状、体积率与取向以及纤维与水泥基材

的界面黏结强度对 SIFCON 抗拉强度的影响列于表 12.2-7。由该表可看出：当其他条件相同时，用端钩形钢纤维制得的 SIFCON 试件的抗拉强度高于用平直形钢纤维制得者；增大纤维的体积率可明显提高 SIFCON 试件的抗拉强度；一般情况下，当使用异形的钢纤维且纤维体积率不低于 10% 时，虽纤维的取向并非完全是二维，试件的抗拉强度仍可达 14 MPa以上，大致相当于水泥基材的两倍左右。

表 12.2-7　几种 SIFCON 试件的抗拉强度

试件序号	基材固体组分 /%	基材水胶比	钢纤维品种	长径比 L/d_f	V_f /%	抗拉强度 /MPa
1	水泥 90 + 硅灰 10	0.3	HE	50/0.5	5	13.6
2	水泥 90 + 硅灰 10	0.3	HE	50/0.5	8	15.7
3	水泥 100	0.45	DF	30/0.5	8.5	7.0
4	水泥 100	0.45	ST	25/0.4	8.5	4.0
5	水泥 100	0.45	HE	30/0.5	8.5	9.2
6	水泥 100	0.45	HE	30/0.5	13.5	14.1
7	水泥 100	0.35	HE	60/0.8	7.4	6.7
8	水泥 100	0.35	HE	25/0.5	9.9	7.8
9	水泥 100	0.35	HE + EE	50/0.8 + 25 + 0.5	6.5 + 4.0	6.9
10	水泥 100	0.45	HE + EE	60/0.8 + 25 + 0.5	6.1 + 4.2	10.7
11	水泥 80 + 粉煤灰 20	0.35	HE	30/0.5	11.7	15.6
12	水泥 80 + 粉煤灰 20	0.35	DF	30/0.5	12.6	10.9
13	水泥 80 + 粉煤灰 20	0.26	HE3	30/0.5	12.1	15.7
14	水泥 80 + 粉煤灰 20	0.26	DF	30/0.5	13.8	16.1

注：1. 试件厚度 19 mm。
2. 钢纤维品种：HE – 端钩形；DF – 压痕形；ST – 平直形；圆截面 EE – 大头形。

图 12.2-12 为用同一种水泥净浆（水灰比均为 0.45）与三种不同的异形钢纤维制成的 SIFCON 试件受拉时的应力 – 伸长曲线，可看出：当纤维体积率相同时，用端钩形纤维的 SIFCON 受拉时的能量吸收能力与延性优于用压痕形纤维或大头形纤维者；当端钩形纤维的体积率增加时，材料能量吸收能力与延性均有大幅度的增高。

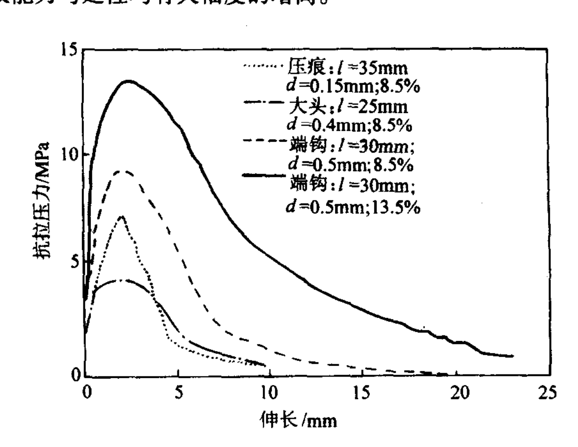


图 12.2-12　不同的异形钢纤维制成的 SIFCON 试件受拉时的应力 – 伸长曲线

Balagum 与 Kendzulak 研究了钢纤维长度与体积率以及不同组成的基材对 SIFCON 弯拉强度的影响。他们发现 SIFCON 的弯拉强度比普通钢纤维增强混凝土大一个数量级；使用相同的钢纤维时，SIFCON 的弯拉强度随纤维体积率的增加而增高，但当纤维体积率达一定值后，SIFCON 的弯拉强度不再增高，甚或有所下降，在所进行的试验中，最宜的纤维体积率为 8% ~ 10%；对同一种钢纤维，当直径一定时，增加纤维长度，最宜纤维体积率有下降的趋向；当钢纤维直径和纤维体积率相同时，增加纤维长度，SIFCON 的弯拉强度稍有增加；在水泥中加入适量硅灰，有利于 SIFCON 弯拉强度的提高。当用砂浆作基材时，其最宜灰砂比为 1:1.5，进一步增加砂子掺量将导致 SIFCON 弯拉强度的下降。

图 12.2-13 为由不同尺寸、体积率的端钩形钢纤维制成的 SIFCON 试件和普通钢纤维增强混凝土受弯时的荷载 – 挠度曲线，所用基材为水泥 + 粉煤灰。由该图可看出：SIFCON 的弯拉强度、韧性与挠度均大大高于普通钢纤维增强混凝土；其韧度指数可达后者该指数值的 10 倍的以上，具有很高的抵抗裂缝扩展的能力。

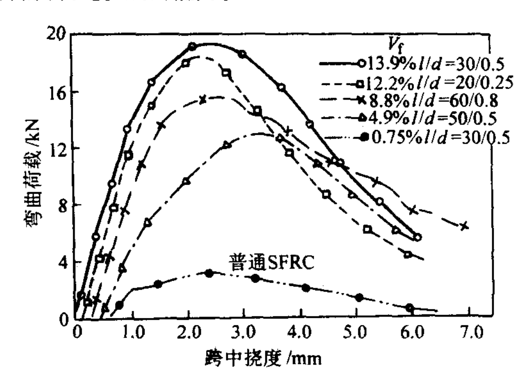


图 12.2-13　SIFCON 和钢纤维增强混凝土受弯荷载 – 挠度曲线

按 ASTM C1018，韧度指数通常由纤维增强水泥基复合材料受弯时的荷载-挠度曲线求得，它是以荷载-挠度曲线上出现初裂荷载时的初裂韧度为对比基准。但对 SIFCON 一般较难准确确定荷载-挠度曲线上的初裂点，为此 Naaman 建议用 SIFCON 的基材达到破坏挠度时所测定的韧度作为求取

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

SIFCON 韧度指数的对比基准。表 12.2-8 列出了体积率 17%、长度 30 mm 的钩端形钢纤维制得的 SIFCON 用上述两种方法求得的韧度指数的对比值。

表 12.2-8　用两种方法求得的 SIFCON 的韧度指数
（端钩纤维，$V_f=17\%$）

韧度指数	按 ASTM　C1018 法	按 Naaman 建议方法
H_{m1}	1	1
H_{m5}	6.7	8.4
H_{m10}	12.2	200
H_{m30}	27.2	—

试验结果表明，钢纤维长度对 SIFCON 抗剪强度及受剪的变形能力无明显影响。抗剪强度平均值为 30.9 MPa，相当于素混凝土的抗剪强度的 5 倍左右；在达到最高剪力值时，在试件 50 mm 接触长度上的剪切位移达到 1 mm 左右，表明 SIFCON 试件在受剪时呈现很好的延性。但纤维体积率对 SIFCON 的抗剪韧性有一定的影响（图 12.2-14）。

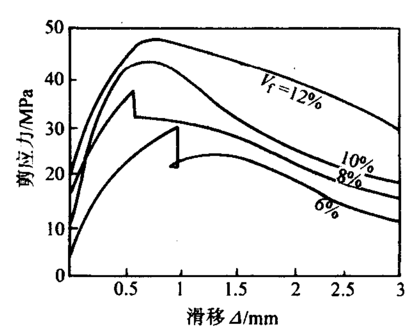


图 12.2-14　四种不同试件的剪应力－滑移曲线
基材为：水泥:细砂:硅灰＝1:1:0.15，水灰比＝0.35，
超塑化剂掺量＝1.5%水泥重量。抗剪强度＝14.8 MPa。
钢纤维：平直形、矩形截面、长为 35 mm、等效直径为 0.56 mm
抗剪试件的尺寸为 100 mm×100 mm×400 mm，
纤维在试件中基本呈二维乱向

Lankard 曾对比了 SIFCON 与基材在空气中的干缩过程（图 12.2-15）。发现 SIFCON 在 28 d 左右即已终止干缩，而基材直至 160 d 仍继续干缩。SIFCON 的干缩率为 0.005～0.012 5 mm/m，显著低于普通混凝土的干缩率。

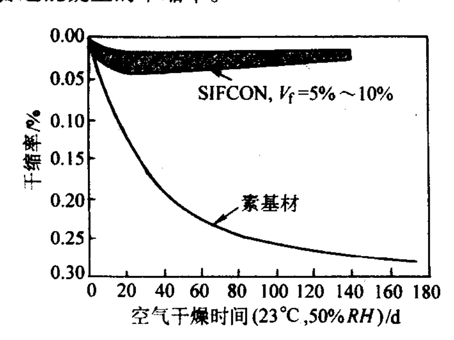


图 12.2-15　SIFCON 和基材的干缩过程

SIFCON 在抗冲击与抗爆炸荷载作用下有很高的能量吸收能力。射弹穿入深度明显低于钢筋混凝土。

SIFCON 属于高性能纤维增强水泥基复合材料，许多性能均优于普通钢纤维增强混凝土。但因钢纤维掺量很高，故造价较大，目前主要用于以下一些领域并已取得较好的效果。

1）抗爆结构、储存各种军火弹药的容器，此外美国新墨西哥工程研究所在 20 世纪 80 年代中期曾用 SIFCON 制作过导弹发射井的缩尺品（尺寸相当于实际结构物的 1/8）。抗爆炸荷载试验证明其性能符合要求。

2）贵重物品的保险库。

3）抗震钢筋混凝土或预应力混凝土梁－柱框架的接点材料。

4）混凝土路面、桥面与受力构件的修补材料。

5）耐磨、抗冲的路面。

此外还可以在混凝土或钢筋混凝土受弯构件受拉区内局部配置 SIFCON，使其兼具高弯拉强度与高韧性，以提高构件的极限承载能力。

3.4　经设计的水泥基复合材料（Engineered Cementitious Composites，ECC）

在水泥基材料中掺入高体积分数纤维的技术虽然能赋予它优良的性能，但需要特殊的加工方法和往往只能用于制作预制构件，因而妨碍了它的推广使用。基于这一原因，美国 Michigan 大学先进土木工程材料研究实验室（ACE－MRL）根据微观力学原理，通过有意识地剪裁微观参数（基材的韧性、纤维与基材界面的粘结强度、纤维的长度和临界体积分数），已设计制作出了一种高性能纤维增强水泥基材料，他们命名为经设计的水泥基复合材料（ECC）。这种材料的特点在于：

1）便于加工制作，可以预制和现场应用，不需要特殊的加工设备；

2）只需掺入中等体积分数（2%及更低）的纤维，以保证便于加工制作以及降低造价和重量；

3）各向同性，在整体结构受多轴荷载条件下无薄弱面；

4）高性能，强度、延性、断裂韧度明显提高，并表现出假应变硬化行为。

ECC 可以用各种纤维制作，包括有机纤维、钢纤维和碳纤维，使用的基材主要是水泥和砂浆。到目前为止，大多数的研究是选用高弹性模量的聚乙烯纤维和水泥基材。典型的材料配合比列于表 12.2-9，纤维掺入量为 2%。为了比较，还列出了典型的含 1%钢纤维的普通钢纤维混凝土（FRC）的资料。ECC 加工制作过程如下：一般来说，聚乙烯纤维是束状，拌和之前，用压缩空气分散 1 min 左右并按配比称量。水泥注入配有行星式旋转叶片的三速拌和机中，当拌和机开动之后，将硅粉慢慢加入到水泥中，然后将水和超塑化剂一起加入，当全部水和超塑化剂加完，水泥浆体均匀之后，再将已分散的纤维用手工缓慢加到混合物中。总的拌和时间为 15～30 min。拌和好的物料放在模型中，在高频(150 Hz)振动下成形。成形好之后用塑料薄膜覆盖并在室温下硬化 1 d 后脱模，此后在水中养护 28 d。

表 12.2-9　ECC 和 FRC 的配合比

材料	水泥	硅粉	超塑化剂	W/C	集料 FA/CA
ECC	1.0	0.10～0.20	0.01～0.03	0.30～0.32	—
FRC	1.0	—	—	0.45	1.73/1.73

ECC 的力学性能列于表 12.2-10，为了比较，还列出了典型的含 1%钢纤维的普通钢纤维混凝土的相关性能。图 12.2-16～图 12.2-18 分别为它们在弯曲、单轴拉伸、单轴压缩的应力－挠度曲线和应力－应变响应。这些结果表明，这种纤维体积含量 2%的水泥基复合材料已表现出了很大范围的应变硬化行为，其应变能力达 6%，抗压强度已在典型的高强度混凝土强度的范围内（约 68.5 MPa），断裂能比普通纤维增强混凝土大几倍（达约 27 kJ/m²）。在弯曲和剪切荷载下，ECC 梁在峰值荷载前和峰值荷载后都表现出很大范围的延性行为。

表 12.2-10 ECC 和 FRC 的性能

材料	拉伸				压缩		刚度	弯曲	断裂
	初裂强度/MPa	初裂应变/%	破坏强度/MPa	破坏应变/%	强度/MPa	应变/%	弹性模量/GPa	破坏模量/MPa	断裂能/kJ·m^{-2}
ECC	2.5	0.021	4.6	5.6	68.5	0.67	22	12.5	27
FRC	4.3	0.035	4.3	0.035	55	0.48	32.5	10.9	4.9

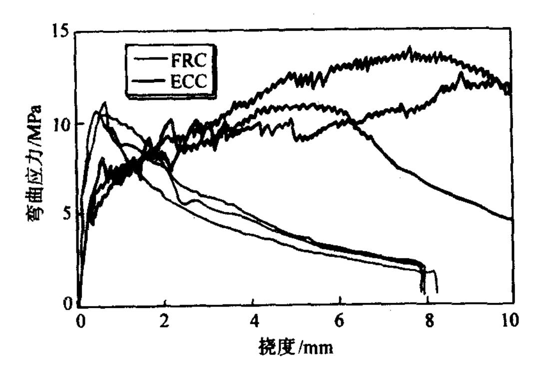


图 12.2-16 ECC 和 ERC 的弯曲应力－挠度曲线

由于加工制作工艺简单，ECC 可用于预制构件或现场施工，对于要求结构延性、吸收能量和在高应变条件下控制裂缝宽度的场合，ECC 可望得到广泛的应用。

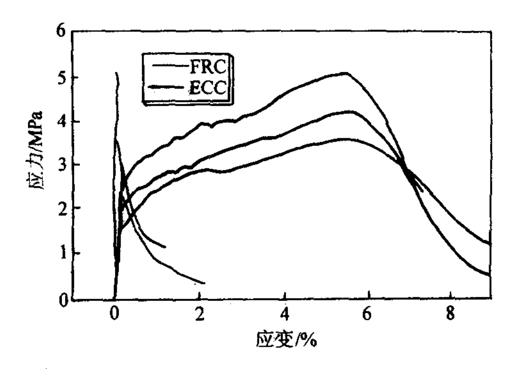


图 12.2-17 ECC 和 FRC 的单轴拉伸应力－应变响应

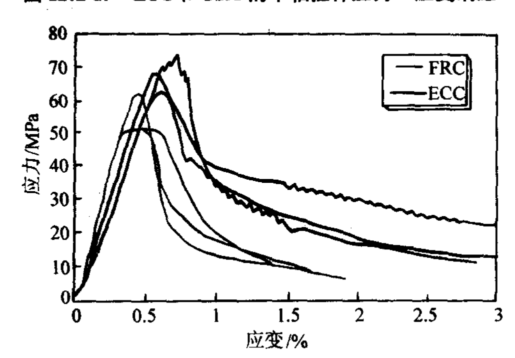


图 12.2-18 ECC 和 FRC 的压缩应力－应变响应

编写：吴科如（同济大学）
张　东（同济大学）

第3章　机敏水泥基复合材料

建造更安全、更舒适、具有自诊断和环境自适应能力的土木工程一直是人们追求的梦想。混凝土是土木工程领域应用最广泛的结构材料，由于其易于制备和方便改性，而成为实现人们对土木工程结构期望性能的载体。混凝土自其诞生以来，人们就从未停止过对其改性的探索和研究，近年来，以自感知、自诊断、自适应和自修复以及自增强为特征的机敏混凝土得到了迅速发展。

机敏混凝土材料是一种将极少量具有某种特殊功能的材料复合于传统水泥基材料中形成的具有一定功能特征的新型材料。由于这种材料的复合技术是在水泥基材料搅拌制作的同时完成的，因此，其与传统的混凝土材料具有天然的相容性，是一种应用于混凝土结构的本征机敏材料。

机敏混凝土材料分为狭义机敏混凝土和广义机敏混凝土。狭义机敏混凝土是指在混凝土搅拌或成形过程中掺入某种/些材料形成的具有特殊功能特性的混凝土复合材料；广义机敏混凝土除包括狭义机敏混凝土外，还包括在混凝土成形过程中埋入某种/些功能元件而形成的具有特殊功能特性的混凝土复合材料，如在混凝土中埋入光纤传感元件形成的具有自感知特性的混凝土材料，以及埋入形状记忆合金或压电驱动元件形成的具有损伤自修复特性的混凝土材料等。

本书只介绍狭义机敏混凝土复合材料（简称为机敏混凝土材料），主要包括自感知混凝土、自阻尼混凝土、自修复混凝土及具有某种/些特殊功能的混凝土材料，上述混凝土可以是水泥基、砂浆基和混凝土基中的某一种。本节将介绍上述几类机敏混凝土的制备工艺、特殊的功能特性及机敏混凝土结构系统。

1　机敏混凝土材料的发展

自从20世纪80年代中期以来，随着计算机以及信息融和技术的逐步发展，在航空航天技术需求的带动下，以自感知、自诊断、自适应和自修复为特征的智能材料与结构得到了快速的发展。机敏混凝土复合材料是智能材料与结构在土木工程领域的一个分支。

机敏混凝土材料是一种将极少量具有某种特殊功能的材料复合于传统水泥基材料中形成的具有一定功能特征的新型材料。由于这种材料的复合技术是在水泥基材料搅拌制作的同时完成的，因此，其与传统的混凝土材料具有天然的相容性，是一种应用于混凝土结构的本征机敏材料。

机敏混凝土材料的研究是从功能混凝土开始的，20世纪60年代，前苏联学者采用在水泥基中掺加炭黑的方法来制作导电水泥基复合材料，揭开了功能混凝土研究的序幕。此后，水泥基磁性复合材料、水泥基电磁场屏蔽材料的研究推动了功能混凝土的研究。20世纪80年代末，日本土木工程界的研究人员设想并着手开发构筑高智能结构的所谓“对环境变化具有感知和控制功能”的智能建筑材料；1993年美国科学基金会开始推动与土木工程有关的智能材料与智能结构的研究。自此之后，机敏混凝土材料才得到系统地研究与发展。

机敏混凝土已经历了10余年的研究与发展，但就目前的制备技术而言，研制集自感知、自诊断、自适应、自修复和自增强等多种功能于一体的混凝土材料还具有一定的困难，但具有一、两项功能的混凝土研究已经取得了一定的进展。按照功能特征，目前机敏混凝土材料主要分为自感知混凝土、自愈合混凝土、自增强阻尼混凝土以及其他具有某种特殊功能的机敏混凝土。

在上述各种机敏混凝土材料中，自感知混凝土得到了最系统和最广泛的研究。所谓自感知混凝土是指在混凝土中复合部分导电相材料或纳米材料，使混凝土自身的应力或温度场与其电学特性具有一定的对应关系，通过电学特征的测量，就可反映其力学或温度特征。自感知混凝土中常用的导电相材料和纳米材料如表12.3-1所示，在表中所列的导电相材料中，因碳纤维混凝土具有比其他导电相材料复合的机敏混凝土更好的自感知特性而成为目前研究最多、成果最丰富的一类机敏混凝土。碳纤维混凝土的研究始于20世纪80年代末期，迄今为止，已经发现了碳纤维混凝土具有压敏特性、Seebeck效应和电热效应。1989年，美国D D L Chung的研究小组的研究表明，将短切碳纤维复合于混凝土中形成的碳纤维混凝土，其电阻率的变化与其内部结构变化具有一定的对应关系，并将这种特性关系定义为碳纤维混凝土的压敏性，这标志着碳纤维混凝土研究的开端，之后，他们系统开展了碳纤维混凝土制备工艺以及碳纤维混凝土在单向受压、单向受拉、往复荷载以及疲劳荷载作用下的压敏特性；1996年，我国李卓球的研究小组提出了碳纤维混凝土损伤自诊断的概念，即碳纤维混凝土电阻变化的特征与其损伤之间存在着一定的关系，这标志着我国碳纤维混凝土研究的开端；1998年，李卓球的研究小组首先发现了碳纤维混凝土的温敏效应，并对此开展了系统的研究。2000年，欧进萍综合土木工程结构健康监测所需的传感器应具有耐久性好、造价低等特点，以及碳纤维混凝土在应力自感知特性方面的研究状况，对碳纤维混凝土的研究目标和应用方式进行了明确的定位。他认为：①碳纤维混凝土本身造价高，性能离散大，用其制作混凝土试件和结构以监测整个混凝土构件和结构的电阻率变化是很难得到有效的结构受力状况信息的；②与混凝土构件相比，小尺寸水泥试块的制作工艺简单，更容易进行“精加工”而获得稳定的性能；③与碳纤维混凝土构件相比，将碳纤维水泥试块制作成小的标准应力传感器，并埋设于混凝土构件中得到的监测信息要更准确，与目前埋人混凝土中的其他传感器相比，在耐久性和相容性上占有优势。综合以上几点，他认为自感知碳纤维混凝土的研究重点应该是开发小型的具有造价低、耐久性好、埋设工艺简单的标准碳纤维水泥传感器而非碳纤维混凝土构件。基于上述想法，他们发展了碳纤维混凝土标准应变传感器。2001年，欧进萍和李惠提出了在混凝土中掺入纳米材料以形成纳米自感知混凝土，并对表12.3-1所列的纳米水泥石的制备工艺和自感知功能特性进行了系统地研究。

表12.3-1　自感知混凝土的导电相材料和纳米材料

	导电相材料
导电相自感知混凝土	1）聚合物 2）碳类：碳纤维、炭黑、石墨 3）金属类：金属粉末、金属纤维、金属片、金属网
	纳米材料
纳米自感知混凝土	1）半导体纳米材料：纳米 TiO_2、纳米 Fe_2O_3、纳米 SiO_2 2）导体纳米材料：纳米炭黑

自愈合混凝土是模仿动物的骨组织结构受创伤后的再生、恢复机理，采用粘接材料和基材相复合的方法，对材料损伤破坏具有自行愈合和再生功能，恢复甚至提高材料性能的新型水泥基复合材料。混凝土的自修复为基体损伤的修补和有效地延缓潜在的危害提供了一种新的方法。一个自修复系统将免去有效监测和外部修补所需的高额费用，且大大有利于其安全性和耐久性，混凝土材料的使用寿命也将延长。自愈合混凝土研究的关键问题之一是粘接材料及其封装方法，目前主要有胶囊式和纤维管式两种封装方法。1990 年，美国 Carolyn Dry 首先开展了自愈合混凝土的研究，试验验证了自愈合混凝土修复混凝土结构裂缝的有效性；随后，美国和日本的学者分别发展了不同粘结材料的自愈合混凝土，并对其修复性能进行了试验研究；首先采用理论分析方法对自愈合混凝土受力性能进行研究的是我国的欧进萍和匡亚川，他们采用有限元方法分析了自愈合混凝土内胶囊的受力状态及其分布和取向对自愈合混凝土受力性能的影响，采用材料力学的方法分析了自愈合混凝土纤维管的受力状态，并建立了纤维管的参数设计方法；欧进萍和匡亚川对胶囊式和纤维管式自愈合混凝土构件进行了试验研究；并采用声发射技术研究了自愈合混凝土构件的修复效果；此外，他们还根据人体伤口由“破裂-流血-凝结-愈合”的过程，以及动物体内血液在血管中的流动来源于心脏跳动提供的能量的原理，提出了带有模仿人体心脏的具有一定内压力的修复剂容器的纤维胶管自愈合混凝土，具有内压力的修复剂容器相当于人体的心脏，纤维管相当于人体的血管，这样就能保证纤维管破裂时粘接材料能够及时流出。

Chung 的研究小组首先从材料层面开展了自增强阻尼混凝土的研究。1999 年，欧进萍受到结构振动控制的启发也同期提出了自增强阻尼混凝土。过去 30 年中，人们一直尝试通过在土木工程结构上安装振动控制装置以增加结构的阻尼、提高结构的抗震、抗风性能，但由于控制装置一般为机械或液压或电磁式，在结构上安装振动控制装置不仅使结构控制体系变得复杂，而且由于控制装置和土木工程结构的分析设计方法属于不同的学科范畴，而导致一般土木工程设计技术人员难以掌握结构控制体系的分析设计方法，使结构控制的推广应用受到限制。考虑到钢结构的阻尼比一般为 2% 左右，而混凝土结构的阻尼比为 5% 左右，因此，若能通过在混凝土中掺入某些材料使其具有较大的阻尼特性，则就可在不改变结构形式和设计方法的前提下，使结构具有良好的抗震、抗风性能。随后，欧进萍的研究小组对自增强阻尼混凝土材料的制备工艺、阻尼特性及其影响因素进行了试验研究，并通过模拟地震振动台试验，研究了自增强阻尼混凝土结构的抗震性能，形成了自增强阻尼混凝土及其结构的系统研究成果。

除了上述三类机敏混凝土外，通过在混凝土中掺加不同的材料还发展了具有环保功能的水泥基纳米复合材料、具有电磁屏蔽功能的水泥基复合材料、具有融雪化冰功能的水泥基复合材料和具有环境温度湿度、自调节功能的水泥基复合材料。

2 机敏混凝土材料与结构的最新研究进展

2.1 自感知混凝土

正如上文所述，自感知混凝土的研究重点是开发小型的具有造价低、耐久性好、埋设工艺简单的标准碳纤维水泥石传感器，此外鉴于碳纤维水泥石和纳米水泥石具有比其他自感知水泥石更好的自感知特性，本书只向读者介绍碳纤维水泥石和纳米水泥石及其功能特性。

自感知特性包括应变自感知特性和温度自感知特性。应变自感知特性通常称为压敏特性，也就是混凝土的电阻率与其拉压应变之间存在一定的关系；温度自感知特性通常称为温敏特性，也就是混凝土的温差与其电动势之间存在一定的关系。碳纤维水泥石既有压敏特性，也具有温敏特性，而纳米水泥石至今只研究了其压敏特性。

(1) 碳纤维水泥石

1) 碳纤维水泥石的制备工艺　碳纤维水泥石是以短切或连续的碳纤维作为填充相，以水泥浆为基体，复合而成的纤维增强水泥基复合材料。

碳纤维水泥石的制备包括两个方面，一是原材料的选择；二是在原材料确定后，采取何种方法制备碳纤维水泥石，即碳纤维水泥石的制备工艺。碳纤维水泥石制备工艺中最关键的技术是碳纤维在混凝土中的分散方法，无论是原材料的选择，还是碳纤维水泥石的制备方法，均围绕如何提高碳纤维在混凝土中的均匀分散问题。

① 原材料的选择与处理。在原材料的选择方面，除了水、水泥、碳纤维之外，还需要适量的有机或无机的添加剂，它们各自的添加原因及选取原则如下。

a. 硅灰。由于直径比水泥还小一个数量级，硅灰极易插入纤维和纤维、水泥颗粒和水泥颗粒以及纤维和水泥颗粒之间。硅灰的插入不但可以促进纤维的分散，而且还可以改善纤维与水泥石的界面，提高水泥石的强度。已有研究表明，硅灰的合理掺量是 15%。

b. 减水剂。减水剂可以改善水泥浆体的流动性与和易性。减水剂不仅有助于提高水泥石的强度，而且有助于其对水泥浆体物理化学特性的改变，还可以促进纤维的分散。减水剂的掺量根据减水剂的类型以及水灰比的不同而不同，一般来讲，在保证水泥浆体合理工作度的前提下，高效减水剂优于普通减水剂，高掺量好于低掺量。

c. 消泡剂。为了促进纤维分散，碳纤维水泥浆的搅拌时间远远长于普通水泥浆，在整个搅拌过程之中，极易引入大量气泡。此外，即使在相同的搅拌时间下，纤维存在本身就易引入气泡。为了减少水泥浆的含气量、提高水泥石的强度、改善水泥石的电学性能，在制作碳纤维水泥石的过程中，经常加入少量的消泡剂。

d. 分散剂。将直径小、长径比大、表面光滑且相互缠绕的短切碳纤维均匀地分散在水泥浆体中是一件艰难的工作。为了促进纤维的分散，适量的分散剂是需要的。目前，常用的分散剂是甲基纤维素。其作用的机理为：一方面，它可以改善碳纤维在水溶液中的浸润性，促进纤维在水溶液中的自动扩散；另一方面，它可以提高水溶液的表观黏度，提高纤维与水泥浆体的握裹力，从而在水泥浆搅拌过程中可以撕扯咬合在一起的碳纤维，促进其分散。关新春等人的研究表明只有添加的分散剂黏度达到了某一数值，碳纤维水泥石才产生压敏效果。

e. 碳纤维。碳纤维水泥石中碳纤维的长度一般在5 mm，直径为 15 μm。就压敏特性而言，水泥基和砂浆基碳纤维水泥石中碳纤维的掺量建议采用 0.5%（水泥质量），混凝土基碳纤维水泥石中碳纤维的掺量建议采用 2%（水泥质量）；就温敏特性而言，在水泥基碳纤维水泥石中碳纤维的最佳掺量在 1% ~ 1.5%（水泥质量）。

由于直径细小、表面不含活性基团且呈疏水性，碳纤维与水泥界面的粘结主要借助于范德华力，因而它与水泥界面的粘结较差，这既影响了碳纤维水泥石的力学性能、又影响了碳纤维水泥石电阻率及其变化率的稳定性。解决以上问题的主要途径是氧化腐蚀碳纤维，使其表面产生刻痕，或活性官能团。鉴于碳纤维的惰性很强，化学性能极为稳定，只有采用极强的氧化剂才能起到腐蚀作用。研究表明，采用臭氧

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

腐蚀或硅烷化的方法，可以改善纤维的表面物理化学特性并提高纤维与水泥的界面黏结强度；应用高浓度的 NaClO 溶液沸煮碳纤维也可以在其表面形成一定数量的羧基、羟基、醌基、羰基等含氧官能团，改善碳纤维与水之间的浸润性。SEM 照片显示，经过氧化处理以后的碳纤维与水泥基体界面搭接产物明显增多。

② 碳纤维水泥石制作工艺。碳纤维的长径比接近1 000，对于表面光滑且憎水的超细纤维，能够均匀地分散在水泥浆中是一件极为困难的事情。虽然，在原材料的选择与处理方面，通过分散剂的加入，以及纤维的表面强氧化处理，可以部分改善其分散的难易程度，但以上两者只能起到改善的作用，并不能从根本上决定分散效果。只有合理有效的分散工艺才是影响分散的最主要因素。

关新春等人系统地比较了如图 12.3-1 所示的三种分散工艺，他们的研究表明，与工艺 b、c 相比，如图 a 所示的工艺对纤维的分散效果较差。李卓球等人也得出了类似的结论。进一步地研究表明，搅拌工艺 a 之所以分散效果差，是因为水和胶结料一旦首先形成水泥浆，由于其黏度太高，很难渗透到相互咬合的纤维之间，进而也无法较好地将纤维分开；而如果采用搅拌工艺 b，碳纤维首先在干燥的水泥或硅灰中分散，此时直径细小的水泥和硅灰粒子在搅拌力的作用下可以较容易的渗透到纤维之间，从而使碳纤维在加水之前得到较好的分散效果；采用搅拌工艺 c 时，在分散剂的作用下，碳纤维可以首先较好的分散在水溶液中，这为在水泥浆体的分散奠定了较好的基础。与搅拌工艺 b 相比，c 的灰尘小、易操作，因此后者在实际中应用更多。此外，为了进一步提高分散的效果，胶结料的加入经常采用二阶段而非一阶段。

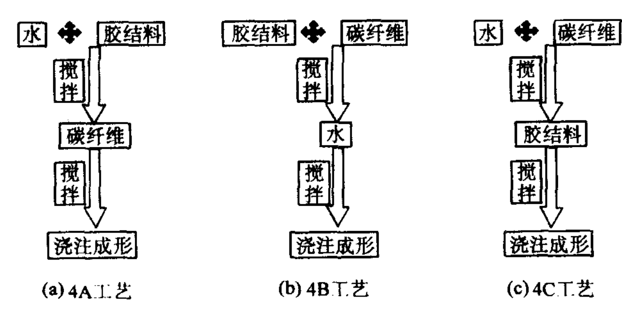
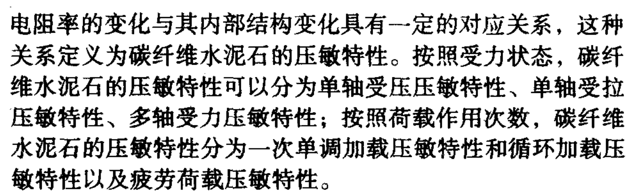


图 12.3-1　碳纤维水泥浆搅拌工艺流程图

2）碳纤维水泥石压敏特性　碳纤维水泥石内部由导电的碳纤维和碳纤维之间未水化的水泥颗粒、水化产物、裂纹等阻隔所形成的绝缘势垒构成的具有一定电阻的导电网络的



电阻率的变化与其内部结构变化具有一定的对应关系，这种关系定义为碳纤维水泥石的压敏特性。按照受力状态，碳纤维水泥石的压敏特性可以分为单轴受压压敏特性、单轴受拉压敏特性、多轴受力压敏特性；按照荷载作用次数，碳纤维水泥石的压敏特性分为一次单调加载压敏特性和循环加载压敏特性以及疲劳荷载压敏特性。

碳纤维水泥石典型的一次单调受压压敏特性关系曲线如图 12.3-2 所示。这个关系曲线表明，碳纤维水泥石在逐渐加压直至破坏的全过程中，电阻率与压应力之间的关系可以划分为具有明显特征的三个阶段：①*AB* 段，此时压应力较小，电阻率随压应力的增加而减小；②*BC* 段，此时压应力大约处在其强度的 30% 到 80% 之间，电阻率基本没有变化；③*CD* 段，压应力处在其强度的 80% 以上，电阻率迅速增大，这是由于碳纤维水泥石开裂，破坏了其导电通路所致。分析表明，碳纤维水泥石电阻率的可逆变化（*AB* 段）对应于可逆的弹性变形，而电阻率的不可逆变化（*BC* 段）对应于非弹性变形和断裂。碳纤维水泥石的压敏特性为其可自我感知从弹性阶段到破坏阶段的演变全过程的理论奠定了基础，也表明了碳纤维水泥石用作感知材料的可行性。

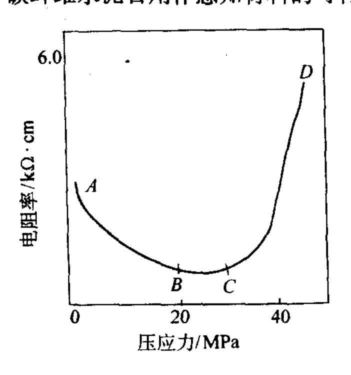
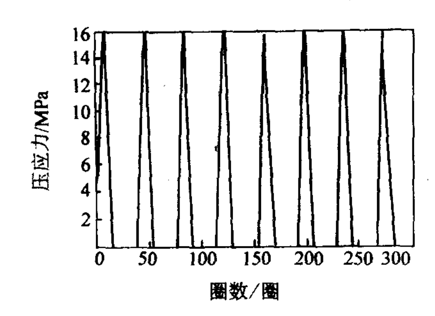


图 12.3-2　碳纤维水泥石单次加载下的压敏特性

图 12.3-3 所示是碳纤维砂浆在弹性范围内多周等幅循环荷载作用下，电阻率变化率与压应力之间的关系（碳纤维水泥石循环荷载下的压敏特性）。图 12.3-3 的曲线表明，在循环荷载作用下，电阻率随压应力的增大和减小而相应的减小和增大。在初始几圈，当卸荷为零时，电阻率的变化率并不为零，这是由于纤维与砂浆的界面出现了微小的损伤，随着循环次数的增加，电阻率变化率最大和最小值都相应减小，在 150 圈以后逐步达到稳定。碳纤维砂浆循环应力下的电阻率变化特性的研究，一方面进一步揭示了碳纤维砂浆电阻率的变化与其损伤特性之间的关系；另一方面也说明碳纤维水泥石可以用于结构或材料长期性能的监测。这一成果有望应用于道路车辆交通流和载荷检测系统。



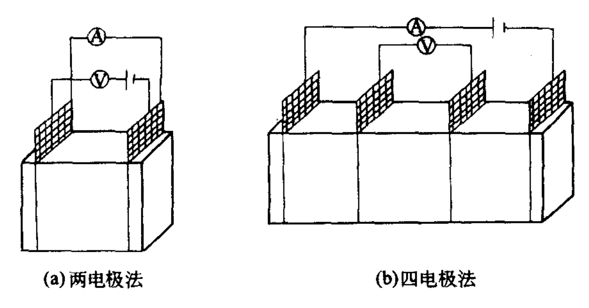
ΔR/R₀ 0.2 0.1 0 −0.1 −0.2 −0.3 −0.4 0 50 100 150 200 250 300 圈数/圈

图 12.3-3　碳纤维砂浆循环荷载下的压敏特性

限于篇幅，碳纤维水泥石其他受力状态的压敏特性本书不予介绍，有兴趣的读者可参考有关的文献。

研究碳纤维水泥石的压敏特性需要测试其电阻率的变化，电阻率的测试可以采用两电极法和四电极法，如图 12.3-4 所示。与两电极法相比，四电极法可以消除电极与纤维之间的接触电阻，因此其测试结果更加准确，国内外一般

均采用四电极法。四电极法的测量过程为：首先，在外侧两电极之间预加恒定电流；而后，测量中间两电极之间因电流通过而产生的电压；最后，应用欧姆定律求得中间两电极之间的电阻，再根据结构参数将电阻导成电阻率。



(a) 两电极法 (b) 四电极法

图 12.3-4 碳纤维水泥石压敏特性的测试方法

电极可以采用在混凝土试件的表面涂导电胶，并以导电胶作为电极；也可以采用导电性好的材料，如铜、锡等材料作为电极，如图 12.3-4 所示。电极一般垂直于试件受力方向布设。

3）碳纤维水泥石温敏特性（Seebeck 效应） 碳纤维水泥石的温敏效应也称为 Seebeck 效应，即当碳纤维水泥石试块两端存在温差时，会在此两端产生电位差，且其冷端为负极，热端为正极。

碳纤维水泥石典型的温敏效应如图 12.3-5 所示。图中的曲线表明，碳纤维水泥石的温差与其电位差之间是线性关系，而且升温和降温过程是相同的，因此，可以通过测量碳纤维水泥石的电位预测其温度差或获得温度场。

普通混凝土也具有温敏效应，但碳纤维的加入使混凝土的 Seebeck 效应由非线性滞回特性变为线性特性，而且升温和降温过程的 Seebeck 效应相同。目前的研究表明，通过对碳纤维表面进行处理可以增大碳纤维水泥石的热电系数，如通过将碳纤维在溴气中处理，可以获得热电系数为 17 μV/K 的碳纤维水泥石；也可以通过在碳纤维水泥石内复掺钢纤维、不锈钢丝等手段提高碳纤维水泥石的热电系数（可以达到 70 μV/K）。

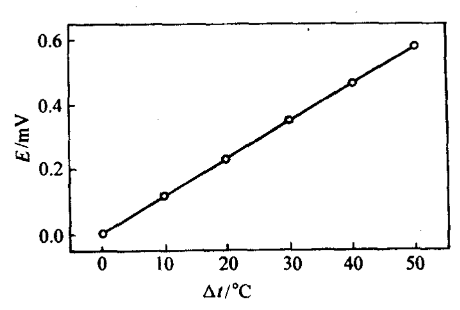


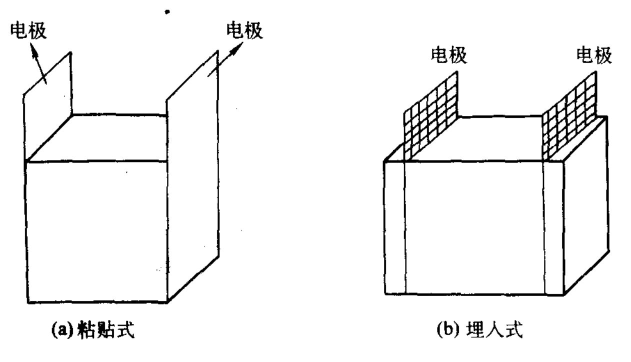
图 12.3-5 碳纤维水泥石的温差与电动势的关系

4）碳纤维水泥石标准应变传感器 利用碳纤维水泥石的压敏特性，可以制作碳纤维水泥石标准应变传感器。碳纤维水泥石标准应变传感器具有造价低、与混凝土具有天然的相容性和相同的寿命等特点。

传感器的研究包括传感器的构造和尺寸设计、传感器的性能指标和测试系统的软硬件。

碳纤维水泥石传感器只用于混凝土的受压区，并且尽量用于单向受力状态的监测，因此，碳纤维水泥石传感器尽量采用长方体，其长度一般在 5 ~ 10 cm 之间，横截面尺寸一般为 4 cm × 4 cm 或 5 cm × 5 cm。

电极可以采用如图 12.3-6 所示的两种安装形式。但研究表明，采用粘贴型工艺，电极的耐久性较差，电阻的测试结果受电极粘贴状况的影响很大，特别是在压应力情况下，即使压应力很小，电阻率也有大幅度的下降现象，这都是由于导电胶被压缩变形所致。采用插入预埋型电极则稳定得多。此外，考虑到之所以研究碳纤维水泥石传感器的一个重要原因是其耐久性好，可以完成混凝土的长期监测，而如果采用粘贴式，则虽然水泥块的耐久性好，但由于导电胶存在着强度时效性问题，碳纤维水泥石传感器的长期监测性能也是无法实现。因此，建议采用在混凝土浇注前就将不锈钢网埋入浇注混凝土的模具中作为电极。



(a) 粘贴式 (b) 埋入式

图 12.3-6 碳纤维水泥石传感器电极布置方式

碳纤维水泥石标准应变传感器的性能指标主要是应变灵敏度系数，一般在 30 ~ 50 左右。

碳纤维水泥石应变传感器测试软硬件本书不予介绍，有兴趣的读者可参考有关的文献。

（2）纳米水泥石

1）纳米水泥石的制备工艺 纳米水泥石的制备工艺及其原材料与碳纤维水泥石相同，只是将其中的碳纤维以纳米代替。

用于制作纳米水泥石的纳米材料主要有半导体纳米 TiO_2、纳米 SiO_2、纳米 Fe_2O_3 和导体纳米炭黑。半导体纳米材料的尺度一般为 30 nm 左右，纳米 TiO_2 和纳米 Fe_2O_3 的最佳掺量均在 5%左右（胶接材料质量比）、纳米 SiO_2 的最佳掺量在 10%左右；纳米炭黑的尺度在 100 ~ 150 nm 之间，炭黑的最佳掺量在 45% ~ 75%（水的体积比）。特别值得一提的是，纳米炭黑水泥石的压敏特性与炭黑的尺度有关，炭黑尺度较小，如在 30 nm 左右时，纳米炭黑水泥石没有压敏特性。

2）纳米水泥石的压敏特性 图 12.3-7 和图 12.3-8 是两类纳米砂浆的典型压敏特性关系曲线。图中的结果表明，与碳纤维水泥石的压敏特性不同，从受压开始一直到试件破坏，纳米砂浆的电阻变化率随压力增加一直减小，电阻变化率与压应力之间是一个线性而稳定的对应关系，并且具有很高的灵敏度。

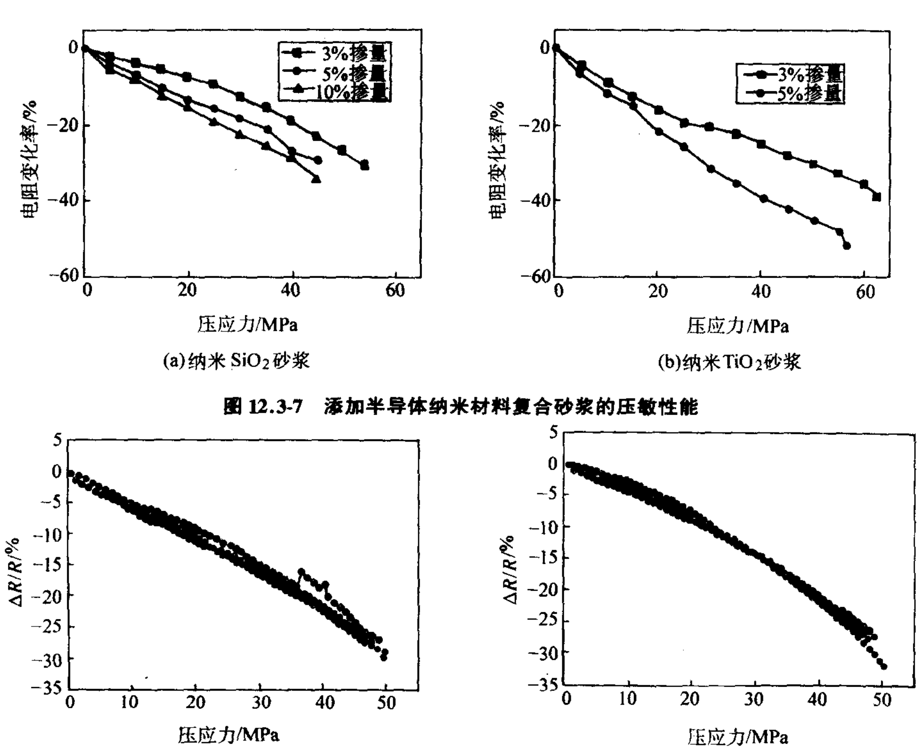
纳米水泥石也与碳纤维水泥石相同，可以制作纳米水泥石标准应变传感器，传感器的制作方法和测试系统与碳纤维水泥石的相同，本书不再赘述，并将它们统称为自感知混凝土标准应变传感器。

除压敏特性外，砂浆基纳米复合材料和混凝土基纳米复合材料与相同水灰比的砂浆和混凝土的抗压强度和抗折强度相比一般提高 20% ~ 30%，耐磨性提高 40% ~ 130%，抗渗性基本保持不变。

2.2 自修复/愈合混凝土

自修复混凝土是模仿动物的骨组织结构受创伤后的再生、恢复机理，采用粘接材料和基材相复合的方法，对材料损伤破坏具有自行愈合和再生功能，恢复甚至提高材料性能的新型水泥基复合材料，也称为自愈合混凝土。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET



(a)纳米 SiO_2 砂浆　　(b)纳米 TiO_2 砂浆

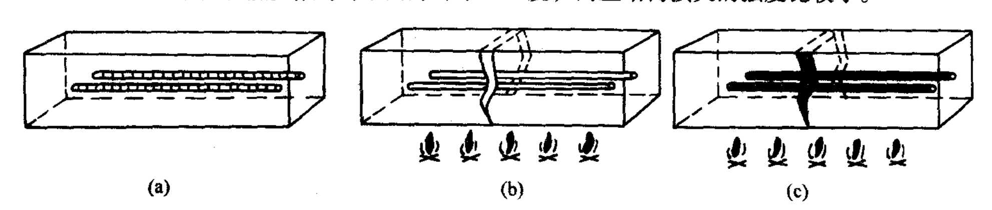
图 12.3-7　添加半导体纳米材料复合砂浆的压敏性能

(a)掺加45%纳米炭黑的水泥石　　(b)掺加75%纳米炭黑的水泥石

图 12.3-8　添加纳米炭黑水泥石的压敏性能

混凝土的自修复为基体损伤的修补和有效地延缓潜在的危害提供了一种新的方法。一个自修复系统将免去了有效地监听和外部修补所需的高额费用，节省建筑结构运行费用，且大大有利于其安全性和耐久性，混凝土材料的使用寿命也将延长。自修复混凝土研究主要包括：自修复技术与理论，修复材料与混凝土材料的性能匹配，修复胶黏剂的性能与选择原则、储存、传输、触发，修复前后的力学性能和耐久性能。

最早进行自愈合混凝土研究的是美国伊利诺伊斯大学的 Carolyn Dry。Dry 首先进行了钢筋混凝土梁自愈合的试验。他将外表涂有蜡层，内注有异丁烯酸甲脂胶黏剂的聚丙烯纤维预埋在混凝土梁中（图 12.3-9a）；当混凝土基体出现裂纹或损伤时，加热混凝土基体，使纤维表面的石蜡融化，胶黏剂从纤维孔隙中流入裂缝中（图 12.3-9b）；继续加热 30 min 左右，随着温度的升高，胶黏剂聚合，修复裂缝（图 12.3-9c）。实验结果表明从内部释放胶黏剂修复后的混凝土有更高的抗压强度和更好的抗渗能力。另外自修复黏结剂不仅能渗透进入结构的裂缝中，而且能进入钢筋和混凝土的空隙中，极大的增强钢筋和混凝土的界面粘结力。黏结剂的释放使得结构具有很好的韧性，在同样的荷载下，含有黏结剂释放的样品与不含黏结剂的参照样品相比，具有更大的破坏挠度，而且结构损失的强度比较小。



(a)　　(b)　　(c)

图 12.3-9　胶结剂的释放与裂缝自动修复设计

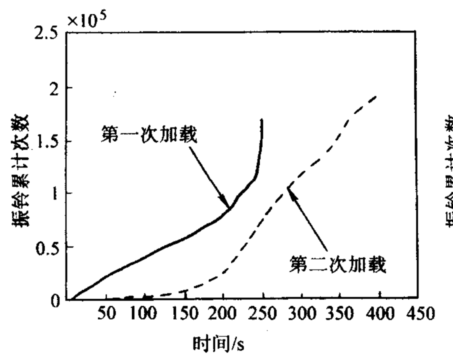
Dry 还进行了钢筋混凝土框架自愈合的试验。他在梁以及梁柱的结点中分别预埋了注有不同修复剂的玻璃管，当框架在动力荷载作用下出现损伤后，黏结剂流出，对框架损伤进行修复。试验结果表明低模量的修复剂将改善结构阻尼特性；较硬的修复胶黏剂使受损伤结构重新获得抗弯刚度；不同凝固时间的修复剂可以控制结构弯曲时的位移。表 12.3-2 是 Dry 测得的框架位移为 3 mm 时修复前后所需施加的荷载和施加 0.6 kN 力时修复前后结构的位移情况。

表 12.3-2　钢筋混凝土框架自愈合弯曲实验数据

序号	框架位移为 3 mm				框架荷载为 0.6 kN			
	一次加载/kN	二次加载/kN	增加荷载/kN	增加率/%	一次挠度/mm	二次挠度/mm	增加挠度/mm	增加率/%
试件1	0.42	0.20	-0.22	-52.40	6.0	7.2	1.2	20.00
试件2	0.55	0.30	-0.25	-45.45	3.5	6.0	2.5	71.40
试件3	0.55	0.50	-0.05	-9.10	3.1	4.0	0.9	29.00
试件4	0.3	0.25	-0.05	-16.60	—	4.8	—	—

哈尔滨工业大学的欧进萍和匡亚川等将注有修复剂的脆性纤维管预埋在混凝土中，加载使混凝土开裂，纤维管随之破裂并且释放修复剂进入裂缝中，修复裂缝。利用声发射仪测试了混凝土自修复效果。图 12.3-10 为未修复试件加荷至破坏然后卸载以及第二次加荷至破坏的声发射信号。从图中可以看出，在第一次加荷时，从开始加载到最大荷载的整个

过程中，试件的声发射振铃累计数稳定增加，表明有裂缝扩展，且有能量释放；而在第二次加荷时，试件已经破坏（但还能承受较小的荷载），在荷载达到其最大值之前，基本上没有声发射信号产生，说明没有新的裂缝产生，原有的裂缝也没有扩展，荷载达到最大值后，原有裂缝迅速扩展，出现了声发射信号。图 12.3-11 为经修复胶黏剂修复后的试件的声发射信号，与图 12.3-10 比较可见，修复后的混凝土试件，第二次加载与第一次加载时其声发射特征基本相似，其声发射振铃累计数从一开始便稳定增加，当荷载达到最大值时开始出现明显的声发射事件的峰值，并且没有产生不可逆效应，因此，可以认为流入裂缝中的修复胶黏剂已使混凝土中的裂缝得到了修复，且效果显著。



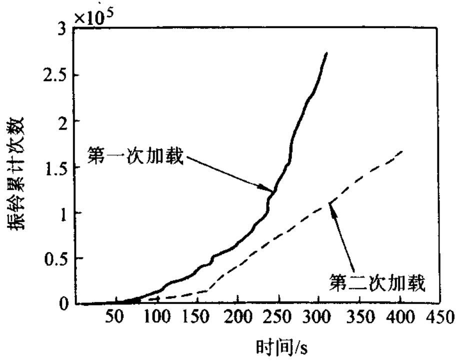
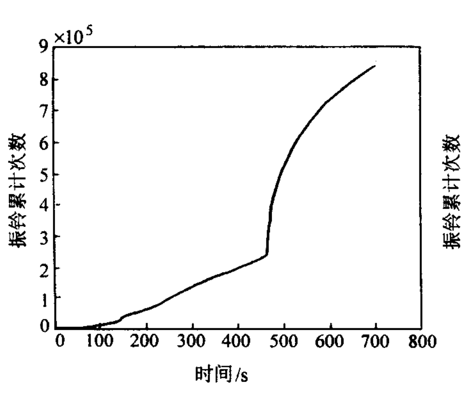


图 12.3-10　未修复试件的声发射图



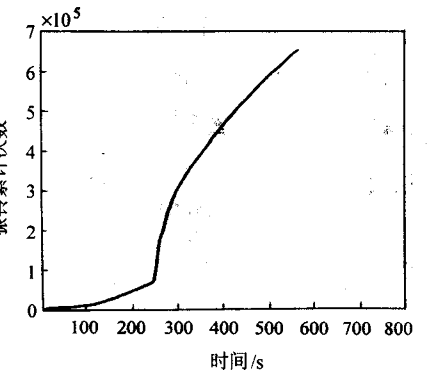


图 12.3-11　修复试件修复前后的声发射图

美国密西根大学的 Victor 等，将含有超强力胶水的纤维管预埋在一种特殊的纤维增强混凝土材料中，制备了可应用到民用设施上的自修复混凝土。并实验测试了反复荷载下试件修复前后的刚度，试验结果如图 12.3-12 所示，其中，N－M2 为没有修复纤维的试件，S－M2 为预埋了修复纤维的试件。结果表明，8/9 的 S－M2 试件刚度都得到了恢复，而没有修复纤维的试件刚度下降 10%到 40%不等。

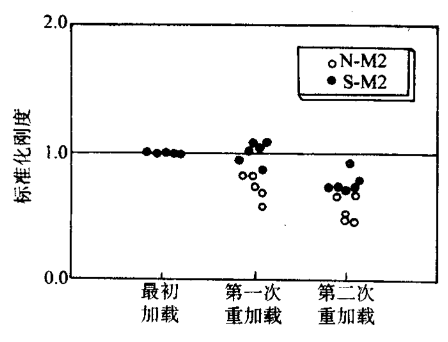


图 12.3-12　试件的抗弯刚度

混凝土开裂修复后，强度的回复情况，如图 12.3-13 所示。试验结果表明，强度回复率与修复前混凝土的变形有关，当修复前混凝土的最大变形在某一个范围内时（如 0.35 mm 左右），强度回复率最高，超过原混凝土的强度，甚至达到原强度的两倍多，说明环氧树脂对这种变形对应的裂缝具有最好的修复效果；当修复前变形增大，混凝土开裂更严重时，修复后强度恢复率降低，但大部分在 1 附近，说明环氧树脂对这种变形对应裂缝仍有较好的修复效果。

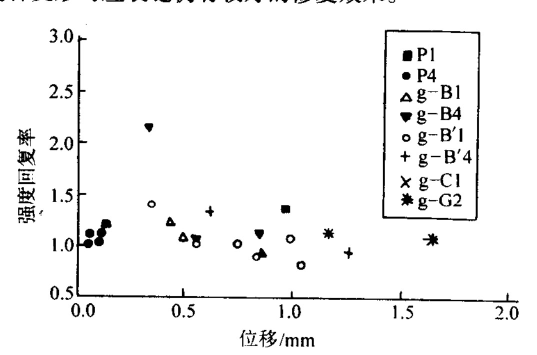


图 12.3-13　位移强度回复率

日本茨城大学的沼尾达弥等对自修复混凝土中的不同纤维尺寸和掺量对混凝土愈合后产生的影响进行了研究，实验结果表明：外径为 3 mm 和 5 mm，掺量 3%和 5%的玻璃纤维，对混凝土抗压强度的影响不大。日本东北大学的三桥博三等则试验研究了混合有含水玻璃或环氧树脂的空心胶囊的

同济大学混凝土材料研究国家重点实验室试图将自诊断和自修复两种功能合二为一。他们的构思是模仿生物的神经网络系统，在混凝土中同时复合仿生物传感器和含胶结剂的液芯纤维，利用传感器监测混凝土内部微裂纹生成情况，并

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

利用液芯纤维中渗出的黏结剂愈合混凝土裂缝。

欧进萍和匡亚川采用有限元方法分析了胶囊式自愈合混凝土中修复胶囊的受力状态，并对修复胶囊在混凝土中的分布和取向函数对混凝土性能的影响进行了计算。他们将含有修复剂的玻璃纤维管预埋在钢筋混凝土中，并试验研究了此混凝土受拉开裂，修复剂流出修复裂缝效果（如图 12.3-14）；并进一步从修复纤维微分单元的平衡状态，得到了混凝土开裂、修复纤维能及时发挥修复作用的合理参数的计算方法

$$t = \frac{\left(2.7c + 0.1\dfrac{d}{\rho_{et}}\right)\upsilon\tau_y}{1.5\sigma_{fu}},\quad 2rt >> t^2 \qquad (12.3\text{-}1)$$

$$L_{cr} = l_{cr,min} \qquad (12.3\text{-}2)$$

式中，t 和 L_{cr} 分别为修复纤维管的壁厚和最小长度；$l_{cr,min}$ 为混凝土相邻裂缝间距最小值；c 为混凝土净保护层厚度；d 为受拉钢筋直径；ρ_{et} 为按有效受拉混凝土截面面积计算的纵向钢筋配筋率；υ 为钢筋表面的特征系数。

图 12.3-14 环氧树脂胶黏剂修复混凝土裂缝

欧进萍和匡亚川根据人体伤口由"破裂-流血-凝结-愈合"的过程，以及动物体内血液在血管中的流动来源于心脏跳动提供的能量的原理，设计了如图 12.3-15 所示的试验。此试验的特点是在系统中加入了模仿人体心脏的具有一定内压力的修复剂容器，而纤维胶管则相当于人体的血管。

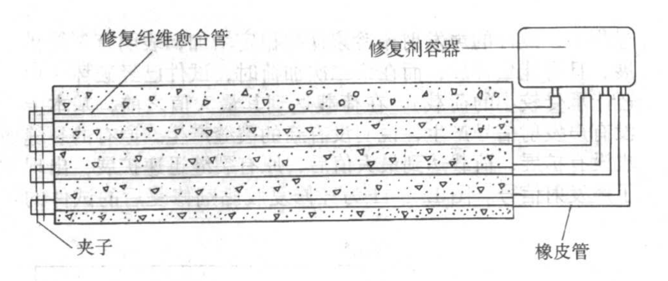
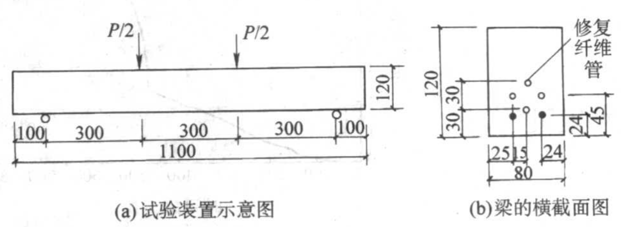


图 12.3-15 内置纤维胶液管裂缝自修复混凝土制备模型

实验采用 C30 混凝土材料作为基材材料，外径为 6.0 mm、壁厚为 0.75 mm 的空心玻璃纤维管为愈合管道，改性 α－氰基丙烯酸酯胶黏剂作为修复胶黏剂。之所以选用改性 α－氰基丙烯酸酯胶黏剂是因为，它是一种具有黏度低，流动性好，渗透性好，收缩率小，黏结强度高，被黏接物表面一般不用进行特殊处理等特点的单组分液体胶。试验采用混凝土基体梁的尺寸为 80 mm × 120 mm × 1 100 mm，受拉区配有 2ϕ8 的钢筋，修复纤维管的数量、在混凝土中的分布和试验装置如图 12.3-16 所示。采用分层浇注的办法在模具中成形。浇注后，在标准养护条件（温度为 20℃ ± 3℃，相对湿度大于 90%）下养护至 28 d 龄期，在材料试验机上进行三分点弯曲试验。加载至发现纤维管破裂，管内修复剂胶黏剂流出，即刻停止。经一段时间后，修复胶黏剂填充、愈合裂缝。10 d 后，修复胶黏剂完全固化，达到了其强度，再对修复后的试件进行第二次弯曲试验。



(a) 试验装置示意图 (b) 梁的横截面图

图 12.3-16 内置纤维胶液管钢筋混凝土裂缝自修复试验

表 12.3-3 为修复前后裂缝的开展情况。试验结果还表明，再次受力时，大部分修复后的混凝土裂缝没有重新裂开，而是在其周围出现了新的裂缝。

表 12.3-3 修复前后裂缝的开展情况

修复胶黏剂	试件样品	修复管道数	开裂荷载/kN	第一次最大荷载/kN	第一次加载裂缝最大宽度/mm	第一次加载出现的裂缝条数	第一次加载有胶流出的裂缝条数	修复后（第二次加载）最大承载力/kN	第二次加载修复裂缝再次出现的条数	第二次加载新出现的裂缝条数
改性 α－氰基丙烯酸酯胶黏剂	1	4	5.8	17.2	0.19	2	2	23.2	1	5
	2		5.2	17.7	0.17	2	2	21.1	0	4
	3		7.5	17.5	0.21	4	3	20.1	1	4
—	1	0	6.2	20.6	0.21	2	—	21.9	2	2
	2		6.8	20.4	0.5	2	—	26.1	2	4
	3		6.1	20.6	0.4	3	—	24.3	3	3

目前，除欧进萍和匡亚川对自愈合混凝土修复前性能进行了理论分析外，大部分的研究还只是处于试验验证阶段，还缺乏自愈合混凝土修复后性能的计算分析方法，是一个值得探讨的课题。

2.3 自增强阻尼混凝土

自增强阻尼混凝土主要通过指在混凝土搅拌时添加某些高阻尼材料而使自身阻尼得到提高的混凝土材料自身的阻尼。目前添加的高阻尼材料主要有乳胶微料、硅粉、甲基纤

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

维素、苯丙乳液、聚醋酸乙烯乳液等。

(1) 原材料与配合比

自增强阻尼混凝土的原材料分为两部分，一部分与普通混凝土的相同，如水泥、砂、石子和水；另一部分为高阻尼添加料、为增加流动性而掺入的高效减水剂和消泡剂等。不同高阻尼材料其掺量也不同，如乳胶微料的掺量一般为水泥质量的20%～30%、甲基纤维素的掺量一般为水泥质量的0.4%～0.8%、硅粉或改性硅粉的掺量一般为水泥质量的15%。表12.3-4给出了几种自增强阻尼砂浆的配合比及其阻尼比。从表12.3-4可以看出，各种比例掺合料的加入均能提高水泥砂浆构件的阻尼比，当掺乳胶30%时，阻尼比提高最大，与其他掺合料相比，乳胶对于水泥净浆阻尼比的提高是最有效的。

表12.3-4 自增强阻尼水泥砂浆的配合比

种类	水灰比	增阻尼材料	增阻尼材料与水泥质量之比/%	减水剂与水泥之比/%	消泡剂与掺和料之比/%	阻尼比/%	阻尼提高百分比/%
Plain	0.44	—	—	—	—	2.15	—
L20	0.24	乳胶	20	—	0.3	4.05	88.37
L25	0.24	乳胶	25	—	0.3	4.38	103.72
L30	0.24	乳胶	30	—	0.3	5.20	141.86
M0.4	0.42	甲基纤维素	0.4	0.4	2	3.68	71.16
M0.6	0.42	甲基纤维素	0.6	0.4	2	3.67	71.16
M0.8	0.42	甲基纤维素	0.8	0.4	2	3.87	80.00
SF15	0.41	硅粉	15	1.0	—	2.68	24.65
SF20	0.41	硅粉	20	1.2	—	3.32	54.42
SF25	0.41	硅粉	25	1.4	—	3.65	69.77

注：表中Plain为未掺掺合料的基准水泥试件。

(2) 自增强阻尼的机理

自增强阻尼混凝土阻尼增强的机理可以认为是：①硅粉提高水泥砂浆构件阻尼比归因于非常微小的硅粉颗粒填充于水泥浆体、填料和基体间或水泥浆体和砂之间的空隙中。硅粉使得水泥砂浆堆积更加紧密，以至于表面间的滑移变的更加困难，从而提高了试件的阻尼比。②乳胶或甲基纤维素对于水泥砂浆阻尼比的贡献归结于聚合物的粘弹相，阻尼来源于摩擦阻尼和耗散能量阻尼两个方面。其中，摩擦阻尼来源于聚合物（如乳胶或甲基纤维素）分子间和水泥水化后分子间以及它们形成的内表面或层之间等的内摩擦。而耗散能量的阻尼是来源于如下的过程，既高聚物都由大分子组成，每个大分子又由一种或几种化学结构相同的但构型不一定相同的链节连接而成，在外力的作用下，大分子不能立即跟上外力产生的形变，而需要经过一段时间才能产生相应的形变，这种松弛过程使得聚合物分子将机械能转化为热能耗散出去。

(3) 自增强阻尼混凝土材料动力特性

从上述增强阻尼的机理分析可以看出，除硅粉外，其他材料增强混凝土阻尼的原因是由于添加聚合物的黏弹性相，也就是说，除硅粉外，其他自增强阻尼混凝土属于黏弹性材料。损耗因子和存储模量是描述黏弹性材料动力特性的两个指标（分别对应材料的阻尼和刚度特性），这两个指标往往与环境温度和激振频率有关，一般采用黏弹谱仪进行测试。表12.3-5～表12.3-8列出了不同掺合料的自增强水泥砂浆的损耗因子 η 和存储模量 E'。其中试件编号P、M、B、C、L、SF分别代表空白件以及添加甲基纤维素、苯丙乳液、聚醋酸乙烯乳液、乳胶和硅粉的试件。

从表12.3-5～表12.3-8可以看出：

1) 除了在1.5 Hz、-30℃条件下甲基纤维素和硅粉水泥砂浆的损耗因子低于纯水泥砂浆的损耗因子外，各种外加掺合料在不同温度和不同频率下均能提高水泥砂浆的减振性能。

表12.3-5 0.5 Hz下各种自增强阻尼水泥砂浆的损耗因子和储存模量

试件编号	-30℃		-15℃		0℃		15℃		30℃	
	η/%	E'/GPa	η/%	E'/GPa	η/%	E'/GPa	η'/%	E'/GPa	η/%	E'/GPa
P	1.32	23.7	0.70	23.6	0.63	22.6	0.32	21.9	0.46	22.5
M	7.84	20.5	1.35	21.2	1.24	21.1	1.54	21.4	1.83	20.7
B	3.24	14.4	3.85	13.2	4.75	12.8	10.3	11.5	25.4	5.60
C	2.97	26.5	1.96	25.7	1.53	25.0	1.90	24.6	3.63	23.9
L	4.37	23.4	1.56	22.8	1.46	21.4	1.38	19.9	2.86	18.2
SF	1.44	31.7	1.17	31.6	0.68	31.5	0.62	31.3	0.74	31.2

表12.3-6 1 Hz下各种自增强阻尼水泥砂浆的损耗因子和储存模量

试件编号	-30℃		-15℃		0℃		15℃		30℃	
	η/%	E'/GPa	η/%	E'/GPa	η/%	E'/GPa	η'/%	E'/GPa	η/%	E'/GPa
P	1.23	25.5	0.84	23.7	0.70	22.8	0.68	22.0	0.53	22.4
M	2.20	20.5	1.26	21.1	1.42	21.2	1.89	21.3	1.59	20.6
B	2.41	14.7	3.19	13.9	5.52	10.9	8.40	10.3	18.8	7.32
C	1.95	26.8	1.51	25.8	1.87	25.1	1.77	24.7	1.75	23.9
L	2.21	23.5	1.57	22.7	2.68	21.4	2.58	19.9	3.33	18.5
SF	2.24	31.7	1.42	31.4	1.32	31.4	1.30	31.2	1.57	31.1

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

表 12.3-7 1.5 Hz 下各种自增强阻尼水泥砂浆的损耗因子和储存模量

试件编号	-30℃		-15℃		0℃		15℃		30℃	
	η /%	E′ /GPa	η /%	E′ /GPa	η /%	E′ /GPa	η′ /%	E′ /GPa	η /%	E′ /GPa
P	1.12	24.5	0.51	23.8	0.99	22.9	0.81	22.1	0.68	22.6
M	0.85	20.1	1.30	21.2	1.35	21.4	1.66	21.2	1.96	20.9
B	2.04	14.7	3.18	13.5	5.07	12.2	7.85	11.7	20.1	7.16
C	1.88	26.6	1.72	26.0	1.69	25.3	1.86	24.8	1.99	24.1
L	1.74	23.6	2.37	23.1	2.34	21.8	3.10	20.2	3.26	19.2
SF	0.48	31.8	1.20	31.5	1.10	31.5	0.83	31.4	1.22	35.9

表 12.3-8 2 Hz 下各种自增强阻尼水泥砂浆的损耗因子和储存模量

试件编号	-30℃		-15℃		0℃		15℃		30℃	
	η /%	E′ /GPa	η /%	E′ /GPa	η /%	E′ /GPa	η′ /%	E′ /GPa	η /%	E′ /GPa
P	1.48	24.5	1.17	24.0	0.84	23.0	0.51	22.3	0.17	22.7
M	2.14	21.1	1.46	21.3	2.04	21.3	1.04	21.4	1.62	21.0
B	2.09	14.7	3.81	13.9	4.19	12.8	5.90	12.0	22.4	7.32
C	2.00	26.6	2.33	25.7	4.45	27.7	7.20	25.5	7.10	24.2
L	2.90	23.7	1.80	23.0	1.65	21.9	2.19	20.5	2.53	18.3
SF	1.50	33.6	1.19	30.0	1.01	32.0	0.85	31.5	0.32	31.4

2）在所有的温度和频率下，硅粉增强水泥砂浆的储存模量最高（提高 30%～50%）；聚醋酸乙烯乳液的加入也使纯水泥浆体的储存模量略有提高（大约提高 10%左右）；而甲基纤维素、乳胶和苯丙乳液的加入使水泥砂浆的储存模量有所下降，这主要归因于聚合物的特性，材料的刚度与阻尼性能在一般情况下是相互矛盾的，阻尼越大，则刚度越低，反之亦然。特别是苯丙乳液，储存模量降低一半或更多，但是使水泥砂浆的损耗因子提高几倍到几十倍。

3）丙乳液是最有效提高水泥砂浆阻尼的聚合物掺合料，在绝大多数频率和温度下掺苯丙乳液的聚合物水泥砂浆的损耗因子最大，除了乳胶在 0℃以及在 2 Hz，-30℃、甲基纤维素在 0.5 Hz，-30℃、聚醋酸乙烯乳液在 2 Hz，0℃和 15℃。一般认为，在聚合物水泥砂浆之间没有发生化学反应，当拌合水泥砂浆和聚合物乳液时，水泥首先从乳液中吸取水分进行水泥的水化反应，与此同时，聚合物乳液由于失去水分而变稠，凝聚成丝状膜层，就像网络一样和水泥凝胶形成的网络贯穿在一起，将砂牢固地黏结在一起，形成一个整体。在外加荷载和振动的作用下，聚合物外加剂起着柔性缓冲包作用，当材料发生应变时，高聚物分子间、或高聚物分子与水泥水化产物 CSH 凝胶和砂的摩擦及材料应力和应变的滞后松弛耗散了能量。

（4）自增强阻尼混凝土结构的抗震性能

自增强阻尼混凝土结构应比普通混凝土结构具有更好的抗震抗风性能，下面的试验验证了上述观点。

试验模型分别为三组相似比为 1:4 的自增强阻尼混凝土单层双榀框架，试验是在模拟地震振动台上进行的，通过试验主要研究自增强阻尼混凝土框架结构的阻尼比和自振频率以及抗震性能。3 组框架模型分别记为 P 组（普通混凝土）、GSF 组（柱子掺改性硅粉混凝土）和 B 组（柱子掺苯丙乳液混凝土）；模型梁采用普通混凝土浇注（配比和 P 组相同），模型柱采用自增强阻尼混凝土浇注，水泥采用强度等级为 32.5 的普通硅酸盐水泥，细骨料采用最大粒径小于 2.5 mm 的砂粒，粗骨料采用 5～10 mm 之间的石子。混凝土配比及强度见表 12.3-9。

表 12.3-9 框架中混凝土配合比（m^3）及强度

分组	水泥 /kg	掺和料 /kg	水灰比	水/kg	砂/kg	石/kg	56 天抗压强度/MPa
P	500	0	0.44	220	605	1 075	41.2
GSF	420	80	0.41	205	610	1 085	65.5
B	500	100	0.32	160	597	1 063	32.3

试验得到的三种模型地震前后的频率和阻尼比如表 12.3-10 所示。从表 12.3-10 可以看出，改性硅粉和苯丙乳液的加入均可以提高普通钢筋混凝土框架结构的阻尼比，分别提高了 52.4%和 82.3%；此外，即使在地震作用下，框架结构进入弹塑性阶段，自增强阻尼混凝土的耗能能力也比普通混凝土的高，阻尼比分别提高 27.5%和 42.5%。改性硅粉可以有效地提高普通混凝土框架结构的刚度，振动台试验前后分别提高 5%和 15%～50%以上。虽然苯丙乳液的加入降低了普通混凝土框架结构的刚度大约 17%，但是在地震破坏后 B 组框架结构的残余刚度却好于 P 组，提高大约 10%～20%以上。

表 12.3-10 框架模型地震前后的频率和阻尼比的变化

项目	频率/Hz		刚度/$\times 10^6$N·m^{-1}		阻尼比/%	
	试验前	试验后（输入的地震波）	试验前	试验后	试验前	试验后
P	2.832	1.563（El250gal） 1.660（Taft210gal） 1.367（Tj200gal）	1.709	0.521 0.587 0.398	4.75	8.04
GSF	2.978	1.953（El310gal） 1.758（Taft280gal） 1.465（Tj230gal）	1.890	0.813 0.659 0.458	7.24	10.2
B	2.343	1.723（El290gal） 1.678（Taft290gal） 1.475（Tj240gal）	1.170	0.633 0.630 0.464	8.66	11.4

（5）自增强阻尼混凝土的耐久性

由于自增强阻尼混凝土一般是通过在混凝土中掺加高分子聚合物来提高混凝土的阻尼特性的，那么，自增强阻尼混凝土的耐久性就成为一个特别需要研究的问题。

部分自增强阻尼混凝土的抗冻融能力、抗氯离子渗透能力和抗渗能力的试验结果见表 12.3-11。其中试件编号 P、M、B、C、L、SF、GSF 分别代表空白件以及添加甲基纤维素、苯丙乳液、聚醋酸乙烯乳液、乳胶、硅粉以及改性硅粉的试件。从表中数据可以看出，各种掺合料均能提高自增强阻尼混凝土的抗氯离子渗透能力和抗渗透能力，基准混凝土 P 在 50 次冻融循环的时候就已经发生碎裂破坏，而其他混凝土冻融试件直到 100 次冻融循环，仍然保持很高的弹性模量和很低的质量损失率。

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

表 12.3-11 自增强阻尼混凝土耐久性

种类	通过电量 Q（库仑）	氯离子渗透能力	渗水高度 h/cm	冻融循环次数 N	质量损失率 m/%	耐冻融系数 K
P	3 290.4	中等	13.3	50	0.66	42.3
SF	1 892.7	低	7.7	100	0.34	72.9
GSF	1 864.8	低	7.2	100	0.39	65.6
B	2 214.0	中等	11.6	100	0.25	67.8
C	855.7	中等	12.1	100	0.60	62.5
L	2 505.6	中等	10.9	100	0.05	66.1
M	1 649.7	低	6.2	100	0.33	95.4

2.4 其他功能的水泥基复合材料

(1) 具有环保功能的水泥基纳米复合材料

纳米钛矿型 TiO_2 是化学稳定且具有很强光催化能力的半导体材料，可以破坏有机物的 C—C、C—H、C—N、C—O 和 O—H 键，因而可高效分解有机物，并可杀灭细菌和病毒、消除空气中的甲醛、苯甲硫醇、氨气等有害气体，净化水中的有机污染物。首先应用纳米 TiO_2 的氧化分解能力和超亲水作用的是抗菌陶瓷以及自洁玻璃领域；随后，也开始研究抗菌混凝土。在生产混凝土和混凝土砌块时，在表层水泥砂浆中加入纳米 TiO_2 光催化剂，即可制成具有光催化功能的混凝土或混凝土砌块。例如，1998 年日本大阪府实施了“采用光催化剂改善沿路环境”的项目，在大阪府临海线道路两侧建设了光催化净化混凝土墙；阪神高速道路集团在阪神高速公路的大和田入路和空港线的混凝土高栏和吸声隔声墙涂刷了光催化净化涂料，起到了降低 NO_X 浓度的作用。美国洛杉矶和日本长崎在交通繁忙的道路两边，铺设光催化净化功能的混凝土地砖，来净化 NO_X，保障人体的健康。日本的中部国道事务所，在国道 302 线建设了涂覆光催化净化涂料的吸声隔声墙，原有的吸声隔声墙也涂刷了光催化净化涂料。

(2) 具有电磁屏蔽功能的水泥基复合材料

随着军事高技术的迅猛发展，世界各国防御体系的探测、跟踪、攻击能力越来越强，陆、海、空各兵种地面军事目标的生存能力日益受到严重威胁。在立体化、多维化的现代战场上，如果不能有效地隐蔽自己，就可能出现先遭难的结局。为了提高国防体系中地面军事目标的生存能力和武器系统的突防和纵深打击能力，发展和应用隐身技术已经成为国防体系发展的重要方向。

1991 年，海湾战争中，以美国为首的多国部队连续 38 天动用十万余架次各种类型飞机对伊拉克进行狂轰滥炸，尽管伊方几乎所有的地面目标均遭到毁灭性打击，但是其深埋地下的防护工程，如国家战争指挥中心等战略目标却没有被破坏，其中 80% 的飞机、70% 的坦克及 65% 的装甲车辆与火炮等均得以保存；战后的伊拉克之所以依然能够威胁中东安全状况，防护工程所起的作用是功不可没的。

为了躲避敌方的电磁侦察，拥有现代先进计算机等信息处理与控制设备的各种地下国防工程，要想在未来战争中有较强的生存能力和充分发挥正常的功能，除了采用自然岩土保护层和钢筋混凝土层这两种结构层的防护外，在内部增加一层电磁屏蔽功能层是非常必要的。而对于这一类构筑物来说，如果可以应用混凝土来做屏蔽层则是最为理想的情况。电磁屏蔽混凝土的研究正是在这一背景下展开的。制备具有微波吸收性能的混凝土，对于防止构筑物内部电子设备或设施向外的电磁辐射、削减雷达对构筑物的探测能力、减弱构筑物对于电磁辐射所造成的反射污染等具有重要的意义。

由于目前各国探测目标的手段主要是微波雷达，它利用电磁波传播过程中遇见介质变化时将在界面感应电磁流，并向四周辐射电磁能的原理，通过分析雷达接收天线截获的辐射电磁能，来判断目标的距离、方位、大小、速度等数据。因此，屏蔽混凝土实现的主要途径是，在混凝土内复合导电微粒，以便阻止微波通过混凝土时产生感应电流，进而避免雷达接收天线截获到此辐射能。目前，在混凝土中复合的导电颗粒主要是碳纤维、钢纤维以及铁氧体。表 12.3-12 是碳纤维水泥石的电磁屏蔽效果。由表 12.3-12 可见，厚度仅为几个毫米的碳纤维水泥石就具有非常优良的电磁屏蔽特性。厘米级钢纤维混凝土也具有吸波性能，研究表明：

表 12.3-12 碳纤维水泥石的电磁屏蔽特性

水泥石	水灰比	电磁波衰减效果/dB		水泥石厚度 /mm
		1.0 GHz	1.5 GHZ	
P	0.45	0.4	0.5	3.6
P + F	0.40	26.4	25.8	4.0
P + M + F	0.32	27.5	27.1	3.8
P + M + F + SF	0.35	29.7	28.8	3.9
P + L + F	0.23	30.2	28.7	4.1

注：P—空白水泥浆；F—体积掺量为 0.5% 的碳纤维；M—甲基纤维素；SF—硅灰；L—外加剂

1) 钢纤维混凝土在 2～18 GHz 频率范围内有一定的吸波效果，4 dB 带宽最宽可达 15.28 GHz 最大吸收率 9.8 dB，而且在 x 频段其吸波性能比较稳定。

2) 材料的吸收峰值出现频段均在 5～7 Hz 附近，当纤维掺量增加时，吸收峰值向高频区移动。4dB 带宽与占空比关系不大。纤维较短时，占空比的增大可以使吸收率增加；纤维加长，占空比对样品吸收性能的影响表现为临界值的存在。

3) 钢纤维的长径比也是影响混凝土吸波性能的重要因素。4 dB 带宽随纤维长度增大而变宽。纤维太短、太长吸收效果都不好，纤维长径比增大可以提高材料吸收率，但当其增大到一定范围时，吸收率的增幅很小，甚至在高频区还会因纤维的变长而吸收率下降。一般选择在 5～8 cm 的范围内，适宜建筑施工的技术要求。

将铁氧体吸收剂和水泥复合就可以制备出具有微波吸收特性的混凝土砂浆。试验测试表明：当混凝土砂浆掺入微波吸收剂时，其衰减电磁波能力显著增强，随着微波吸收剂含量的增加，其对于电磁波的衰减作用增大。当微波吸收剂质量含量为 37% 时，厚度为 3 mm 的混凝土，对于频率为 8～12 GHz 的垂直入射电磁波，具有最小约 −7 dB，最大 −15 dB 的微波吸收性能。大部分频率范围的损耗优于 −10 dB，微波吸收性能更佳。由于地面背景在 x 波段雷达后向散射系数约 −7～−12 dB，这种混凝土对于地面工程设施的雷达隐身具有潜在用途。

(3) 具有融雪化冰功能的水泥基复合材料

寒冷地区道路、桥梁表面的积雪不但会造成交通堵塞，而且会引发严重的交通事故。统计资料表明，在所有的交通事故之中，有 15% 直接与路况和天气有关。此外，每年都有许多人因人行道的积雪而滑倒摔伤。因此，公路除雪是一个急待解决的重要问题。

目前，公路除雪主要采用以下几种方法：人工或机械铲除、自然融化、车轮碾压摩擦以及喷洒化学除雪剂。由于路面较多、积雪与路面之间的黏结力较大，人工或机械铲除很难迅速、有效地清除路面积雪；自然融化和车轮的碾压摩擦

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

除雪的方法，只能适用于小雪且气温比较高的地区，而对于寒冷地区基本没有效果；因此目前应用最为普遍的除雪方式就是喷洒化学除雪剂。应用最多、效果较好且成本较低的化学除雪剂基本都含有氯离子和钠离子，它们的使用会产生以下几个方面的负作用：首先，氯离子不仅会腐蚀混凝土降低路面及桥梁的耐久性，而且还会腐蚀行使在路面上的汽车的轮胎及外壳；其次，融化的含盐雪水不仅会引发公路两侧土壤的盐碱化，而且会影响各类市政设施的使用寿命；此外，盐分会产生渗透压，从而引起水分向结冰的混凝土表面移动，这种移动作用对混凝土产生的破坏作用比普通的冻融循环严重的多。鉴于以上除雪方式均存在较多的问题，欧美一些国家开始研究采用加热混凝土路面的方法来融化或防止路面积雪的技术。从20世纪60年代开始，美国的一些重要桥梁相继安装了分别采用红外线加热系统以及不同传输介质的热力管道加热系统来加热桥面以消除桥面积雪，但在实际应用中效果都不是非常理想。

钢纤维水泥复合材料（同时掺入钢屑）的焦耳效应可以用于道路化雪融冰；此外，碳纤维混凝土具有电热效应，也可以用于融雪化冰。在水泥基中添加0.4%（质量分数）和0.5%（质量分数）的碳纤维以及15%硅粉形成的碳纤维水泥石可与典型的半导体电热材料相比、比聚合物基碳纤维复合材料的热效还高。对于利用配比为水泥:砂:石:水:碳纤维=1:1:1:0.62:4.5%的碳纤维混凝土制作的尺寸为400 mm×400 mm×400 mm的薄板，只需施加36 V的直流电压，就能产生1 025 W/m^{2}的热量。

表12.3-13列出了计算得到的维持混凝土路面积雪不结冰时所需的混凝土的功率，此表数据表明，电热混凝土所产生的功率完全能满足除雪化冰的需要。

表12.3-13　雪升温及融化所需的功率

单位：W·m^{-2}

降雪等级及24 h降雪量	-30℃	-25℃	-20℃	-15℃	-10℃	-5℃
小雪（0.1~2.4 mm）	≈11.0	≈10.7	≈10.4	≈10.2	≈9.9	~9.6
中雪（2.5~4.9 mm）	≈22.5	≈21.9	≈21.3	≈20.7	≈20.1	≈19.5
大雪（5.0~9.9 mm）	≈45.5	≈44.3	≈43.1	≈41.9	≈40.7	≈39.5
暴雪（≥10 mm）	≥45.9	≥44.7	≥43.5	≥42.3	≥41.1	≥39.9

(4) 具有环境温度湿度自调节功能的水泥基复合材料

有些建筑物对室内的温度和湿度有严格要求，如各类展览馆、博物馆及美术馆等。为实现稳定的温度和湿度控制，往往需要许多温度和湿度传感器、控制系统及复杂的布线等，成本和使用维持的费用都较高。日本研制的自动调节环境湿度的水泥基复合材料，自身即可探测室内外环境湿度，并根据需求进行调控，基本上具有传感、反馈和控制等功能，可以认为是智能水泥基复合材料的雏形，使水泥基复合材料具有自动调节环境湿度功能的关键组分是沸石粉，作用机理是：沸石中的硅钙酸盐有0.3~0.9 nm的孔隙。这些孔隙能对水分、NO_x和SO_x气体进行选择性吸附。通过选择沸石种类（天然的沸石有40多种）可以制备符合实际需要的自动调节环境湿度水泥基复合材料。它具有如下特点：优先吸附水分；水蒸气压力低的地方，其吸湿容量大；吸放湿与温度相关、温度上升时放湿，温度下降时吸湿。这种材料已成功用于多家美术馆的室内墙壁，效果非常好，如日本月黑雅叙园美术馆、成天山法房美术馆和东京摄影美术馆等。

3　机敏混凝土的应用与发展前景

机敏混凝土因其多功能特性而展示了良好的应用前景，自感知混凝土可以广泛应用于桥梁、隧道、道路、高层建筑和水利工程等的监测中，是一种特别适合土木与水利工程领域应用的“长寿命”感知材料；自愈合混凝土可以应用于任何混凝土工程中，与传统的裂缝修复方法相比，这种修复方法具有自适应性，无需人工检查，节省大量的人力，在对内部人工难以修复的裂缝和微小裂缝的修复方面具有明显的优势；自增强阻尼混凝土结构在高层建筑和大跨度桥梁等对振动敏感的工程结构中具有广阔的应用前景，与振动控制技术相比，它通过提高材料自身的阻尼特性改善结构的动力特性，从而使结构形式和结构分析与设计理论均可与传统混凝土结构的相同，更易于被广大工程技术人员掌握，也更易于推广应用；其它机敏混凝土因其具有某种特殊功能而在相应领域具有广阔的应用前景。

尽管机敏混凝土展示了广阔的应用前景，但其发展毕竟只有10余年的时间，在大规模工程应用之前，还有许多问题有待进一步研究，同时，机敏混凝土结构的分析与设计理论也还很不完善。

编写：欧进萍（哈尔滨工业大学）
李　惠（哈尔滨工业大学）
关新春（哈尔滨工业大学）

参考文献

1 Chandra, S., Y. Ohama, Polymers in Concrete, CRC Press. 1994

2 ACI Committee 548, Guide for the Use of Polymers in Concrete, 548. 1R-93, ACI Manual of Concrete Practice, Part 5, American Concrete Institute, Farmington Hills, MI 2001

3 陆金平，许丽平，吴学礼. Diffusion of chloride ions in polymer modified cement paste, Proceedings of the 6th ICPIC, 上海，1990

4 K. Wu, D. Zhang, J. Song. Properties of polymer modified cement mortar using pre-enveloping method, Cement and Concrete Research, Vol. 32, No. 3, 2002

5 Young, J. F., M. Berg, Macro-Defect-Free Cement: A Novel Organoceramic Material, in Better Ceramics through Chemistry V, Symp. Proc. Vol. 271, Materials Research Society, Pittsburgh, PA, 1993

6 Maeda, N., Proc. of Maeta workshop on high flexural polymer-cement composites, Sakata, Japan,. 1996

7 沈荣熹. 国际 GRC 工业现状与动向. 新型建筑材料，1996 (1)

8 王燕谋主编. 中国玻璃纤维增强水泥. 北京：中国建材工业出版社，2000

9 ACI Committee 544, Fiber reinforced concrete, ACI 544, 1R-96, ACI Manual of concrete practice Part 5, American concrete institute, Farmington Hills, MI 2001

10 Balaguru, P. N., and S. P. Shah, Fiber reinforced cement composites, McGraw-Hill, Inc. 1992

11 Bentur, A., and S. Mindess, Fiber reinforced cementitious composites, Elsevier Applied Science, London and New York. 1990

12 程庆国. 钢纤维混凝土理论及应用. 北京：中国铁道出版社，1999

13 Naaman. A. E., Engineered steel fibers with optimal properties for reinforcement of cement composites, Journal of advanced concrete technology, Vol, 1 (3). 2003

14 Naaman. A E., Optimized geometries of fiber reinforcements of cement, ceramic and polymeric based composites, U. S. Patent No. 5989713 (1999). Divisional: U. S Patent No. 6060163 (2000)

15 Reinhardt, H. W,, A. E. Naaman, eds. High performance fiber reinforced cement composites, Proc. of the International RILEM/ACI Workshop, London, E &FN Spon, 1992

16 Bache, H. H., Principles of similitude in designof reinforced brittle matrix composites, in Reinhardt, H. W., A. E. Naaman, (Eds). High performance fiber reinforced cement composites, London. E & FN Spon, 1992

17 Richard, P., M. Cheyrezy, Composition of reactive powder concrete, Cement and Concrete Research, Vol. 25, No. 7, 1995

18 Richard, P., M. Cheyrezy, Reactive powder concretes with high ductility and 200-800MPa compressive strength, Concrete technology: Past, Present and Future. SP-144, ACI

19 Cheyrezy, M., J. I. Daniel, et al. Specific production and manufacturing issues, in Naaman, A. E., H. W. Reinhardt, (eds.)High performance fiber reinforced cement composites 2, London. E & FN Spon. 1996

20 Walraven, J., The evolution of concrete, Structural concrete, 1999 (1)

21 Balaguru, P., J. Kendzulak, Mechanical properties of slurry infiltrated fiber concrete (SIFCON), In: Fiber reinforced concrete, Properties and applications, SP-105, ACI. 1997

22 曲福进，黄承逵，赵国藩. 高性能纤维混凝土 SIFCON 的抗剪性能研究，见蒙云主编. 全国第六届纤维水泥与混凝土学术会议论文集. 1996

23 易成、沈世钊. 局部高密度钢纤维梁弯曲性能研究，工业建筑，1998，28 (8)

24 Li, V. C., D. K. Mishra, H. C. Wu, Matrix design for pseudo strain-hardening fiber reinforced cementitious composites, Materials and Structures, 28 (183), 1995

25 叶青，胡国君. 水泥基复合材料的研究与开发. 材料科学与工程，1995，13 (2)：62~65

26 姚武，吴科如. 机敏混凝土的研究现状及其发展趋势. 新型建筑材料，2000，(10)：22~24

27 关新春，欧进萍，韩宝国，巴恒静. 碳纤维机敏混凝土材料的研究与进展. 哈尔滨建筑大学学报，2002，(6)：55~60

28 Pu-Woei Chen, D. D. L. Chung. Carbon fiber reinforced concrete for smart structures capable of non-destructive flow detection. Smart Mater. Struct., 2, (1993). 22~30

29 Pu-Woei Chen, D. D. L. Chung. Carbon-fiber-reinforced concrete as an intrinsically smart concrete for damage assessment during dynamic loading. J. American Ceramic Society, 78 (3), (1995). 816~818

30 毛起炤，赵斌元，沈大荣，李卓球等. 水泥基碳纤维复合材料压敏性的研究. 复合材料学报，Vol 13 , N. 4, (1996) 8~11

31 Shi, D. D. L. Chung. Carbon fiber-reinforced concrete for traffic monitoring and weighing in motion Zeng-Qiang. Cement and Concrete Research. 1999, 29: 435~439

32 Xuli Fu, D. D. L. Chung. Self-monitoring of fatigue damage in carbon fiber reinforced Cement and Concrete Research. 1996, 26 (1): 15~20

33 M. Sun, Z. Li, Q. Mao, and D. Shen. Thermoelectric percolation phenomena in carbon fiber-reinforced concrete, Cement and Concrete Research. 1998 , 28 (12): 1707~1712

34 Sihai Wen, D. D. L. Chung. Enhancing the Seebeck effect in carbon fiber-reinforced cement by using. Cement and Concrete Research. 2000, 30 : 1295~1298

35 Sihai Wen, D. D. L. Chung. Seebeck effect in carbon fiber-reinforced cement. Cement and Concrete Research. 1999, 29: 1989~1993

36 韩宝国，关新春，欧进萍. 碳纤维水泥石压敏传感器电极的试验研究. 功能材料，2004，35 (2)：262~264

37 韩宝国，关新春，欧进萍. 碳纤维水泥石电阻测试方法研究. 玻璃钢/复合材料，2003，(6)：6~8

38 关新春，韩宝国，欧进萍. 碳纤维在水泥浆体中的分散性研究. 混凝土与水泥制品，2002，124 (2)：34~36

39 关新春，韩宝国，欧进萍，巴恒静. 碳纤维表面氧化处

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

理对碳纤维水泥石压敏性的影响．材料科学与工艺，2003，11（4）：343～346
40 X. C. Guan, B. G. Han, J. P. Ou, Study on the producing technology and properties of carbon fiber reinforced cement sensor. The first International Conference on Structural Health Monitoring and Intelligent Infrastructure, Tokyo, Japan, November 13－15, 2003：873～878
41 H Li, H G Xiao, J Yuan, J P Ou. Microstructure of cement mortar with nano－patticles. Composites：Part B. 2004 35（2）：185～189
42 H Li, H G Xiao, J P Ou. A Study on mechanical and pressure－sensitive properties of cement mortar with nanophase materials. Cement and Concrete Research. 2004 34（3）：435～438
43 C Dry. Smart earthquake resistant materials using time released adhesives for damping, stiffening, and deflection control. Proceedings of SPIE－The International Society for Optical Engineering. 1996, 2779：958～967
44 C Dry. Improvement in reinforcing bond strength in reinforced concrete with self repairing chemical adhesives. Proceeding of SPIE－The International Society for Optical Engineering. 1997, 3040：44～50
45 Victor C. Li, Y M Lim, and Y W Chan. Feasibility Study of a Passive Smart Self－Healing cementitious Composite. Composites Engineering, Part B 29B 1998, 29（6）819～827
46 沼尾達彌，福尺公夫．補修剂對入による自己修复機能附加に关する基础的研究，コンクリ－ト工學年次論文报告集．1999，21（1）
47 三桥博三等．强度の自己修复機能を有するイソテりヅェソトコソクり－トの開發關する基础的，コンクり－ト工學年次論文报告集．2000，11（2）
48 张雄，习志臻，王胜先，姚武．仿生自愈合混凝土的研究进展．混凝土；2001，（3）：10～13
49 匡亚川．具有裂缝自愈合行为的两种混凝土材料及其构件，哈尔滨工业大学硕士学位论文，2002：72～75
50 欧进萍．土木工程结构振动的智能控制研究与发展．国际结构控制与健康诊断研讨会论文集．中国深圳：2000．12
51 欧进萍，李惠，关新春．机敏混凝土传感元件．中国实用新型专利（ZL 02275179．3）和中国发明专利（已受理，申请号：02132967．2）
52 Wang Y, Chung D D L, Effects of sand and silica fume on the vibration damping behavior of cement, Cement Concrete Research. Vol28, No, 10, 1996：1353～1356
53 Fu X L, Chung D D L, Vibration damping admixtures for cement, Cement Concrete Research. Vol26, No, 1, 1996：69～75
54 Fu X L, Lu W, Chung D D L, Improving the strain－sensing abilility of carbon fiber－reinforced cement by ozone treatment of the fibers. Cement Concrete Research. Vol（28）, No, 2, 1998：183～187
55 Shi Z Chung D D L, Carbon fiber－reinforced concrete for traffic monitoring and weighing in motion. Cement Concrete Research. Vol（29）, No, 3, 1999：435～439
56 刘铁军．自增强阻尼混凝土与高阻尼结构．哈尔滨：哈尔滨工业大学博士学位论文，2004年6月
57 刘铁军，欧进萍，李家和．硅粉的硅烷化对水泥砂浆阻尼性能的影响研究．硅酸盐学报，2003，11：1125～1129
58 刘铁军，欧进萍．水泥砂浆强度和阻尼增强掺合料及试验．低温建筑技术，2003，1：7～9
59 刘铁军，欧进萍．聚合物水泥砂浆阻尼性能的研究．新型建筑材料，2003，4：7～9
60 张立德，牟季美．纳米材料和纳米结构．北京：科学出版社，14～25
61 王世忠．纳米材料与新型建材．中国建材科技，2001，（1）：4～6
62 Fu X L, Chung D D L. Radio－wave－reflecting Concrete for Lateral Guidance in Automatic Highways. Cem. Concr. Res. 1998,（6）：795～801
63 杨海燕等．钢纤维混凝土的吸波性能研究．功能材料，2002（3）：341～343
64 许卫东，杨炎炎，张豹山等．铁氧体水泥基微波吸收复合材料的初步研究．兵器材料科学与工程，2003，26（6）：6～9
65 Xie P et al. Electrical Percolation Phenomena in Cement Composites Containing Conductive Fibers. Journal of materials science, 1996, 31（5）：4093～4097
66 Yehia S et al. Conductive concrete overlay for bridge deck deicing mixture proportioning, optimization, and properties. ACI Materials J., 2000, 97（2）：172～181
67 Yehia S et al. Conductive concrete overlay for bridge deck deicing. ACI Materials J., 1999, 96（3）：382～390
68 Wen S H, Wang S K, Chung D D L. Carbon Fiber Structural Composites as Thermistors. Sensors and Actuators, 1999, 78：180～188
69 W S H, Chung D D L. Carbon Fiber－reinforced Cement as a Thermistor. Cement and Concrete Research, 1999, 29：961～965
70 Xu Y S, Chung D D L. Increasing the Specific Heat of Cement Paste byAdmixture Surface Treatments. Cement and Concrete Research, 1999, 29：1117～1121
71 Xu Y S, Chung D D L. Cement of High Specific Heat and High Thermal Conductivity, Obtained by Using Silane and Silica Fume as Admixtures. Cement and Concrete Research, 2000, 30：1175～1178
72 唐祖全，李卓球，侯作富，徐东亮．导电混凝土融雪化冰机理分析．混凝土，2001，（7）：8～11
73 侯作富．融雪化冰用碳纤维导电混凝土的研制及应用，武汉理工大学博士论文，2003年4月
74 唐祖全，李卓球，侯作富，徐东亮．导电混凝土电热除冰化雪的功率分析．重庆建筑大学学报，2002，24（3）：101～105
75 吴人洁．复合材料．天津：天津大学出版社，2000

中 国 材 料 工 程 大 典
CHINA MATERIALS ENGINEERING CANON
第10卷 复 合 材 料 工 程

第13篇

复合材料力学问题与设计

主 编 杜善义 梁 军
编 写 杜善义 梁 军 吴林志 周振功
审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

复合材料不同于传统材料，首先，在宏观上是多相非均匀和各向异性材料；其次，它具有鲜明生动的微结构特征，其性能不仅取决于组分材料，又取决于增强相体积分数、分布规律、形状以及界面相的性质等；第三，它既是材料又是结构，具有明显的可设计性特点；第四，多数情况下，材料与宏观结构体现一体化。

正是因为复合材料有以上特点，其具有传统材料无法比拟的一些优越力学和物理性能。根据一些包括特种服役环境、尺寸稳定性、兼具结构和功能作用等的特殊需要，发挥其可设计性特点，对复合材料进行优化设计。由于复合材料本身微细宏观结构复杂，其工艺过程也较复杂，性能的影响因素较多，有时表现出性能有一定分散性，同时也易产生某种初始缺陷，但这些缺点随着理论和工艺的不断完善，是会逐渐甚至完全可以克服的。

复合材料是涉及多学科的一门学科分支，它的研发和不断扩大的应用中，提出许多力学问题，这些问题多数不同于传统材料的力学理论和分析方法。这就是不仅材料工作者，同时也有诸多力学工作者对复合材料产生兴趣并参与研究的原因。从学科讲，就是材料与力学的交叉与融合。随着新型复合材料的不断出现及其诸多力学问题的解决，力学学科本身也得到充实和发展。

复合材料力学的任务是研究其在各种受力和环境下的力学行为与失效规律。据此，研究内容包括复合材料的性能表征、本构理论、微结构演化规律、细观理论、失效机理与准则、界面力学、性能预报及优化设计以及结构与功能的耦合效应等。

本篇主要介绍复合材料力学基础，不仅涉及到复合材料的各向异性和非均匀性特点，同时也揭示了宏观性能与微结构特征的关系，介绍了用新的力学理论与方法解决复合材料的特殊力学问题，为复合材料结构设计与分析提供理论与方法。

第 1 章　各向异性材料的本构关系

1　三维线弹性体的应变能函数

对于一般的三维弹性问题，描述弹性体变形的位移分量有 3 个，描述弹性体内部受力状态的应力分量有 6 个，与弹性体协调变形的位移场相容的应变场由 6 个应变分量表示。这样，描述弹性体变形及受力状态的独立变量有 15 个。目前，表示弹性体微单元平衡的微分方程有 3 个，表示变形相容的变形协调条件有 6 个，还缺少 6 个联系弹性体变形与受力的关系式——本构关系。下面就一般各向异性三维弹性问题来论述其本构关系。

在确定三维弹性问题的本构关系之前，我们先给出弹性体的应变能函数。所谓弹性体应变能，就是弹性体在外力作用下产生变形的过程中储存在弹性体内的变形势能。它可以通过准静态加载过程中外力所做的功来计算。若弹性体处于平衡状态，其动能可忽略不计，同时假设弹性体在变形过程中与外界不发生热交换，这样外力所做的功将全部转化为弹性体内部的应变能。现考虑图 13.1-1 所示单元体的应变能。在该单元体上作用有应力张量 σ_{ij}，引起的应变张量为 ε_{ij}。不失一般性，假定应力与应变的关系为非线性的。对于单向拉伸的受力情况，如图 13.1-2 所示，现在来计算单元体各面上应力的合力所做的功。

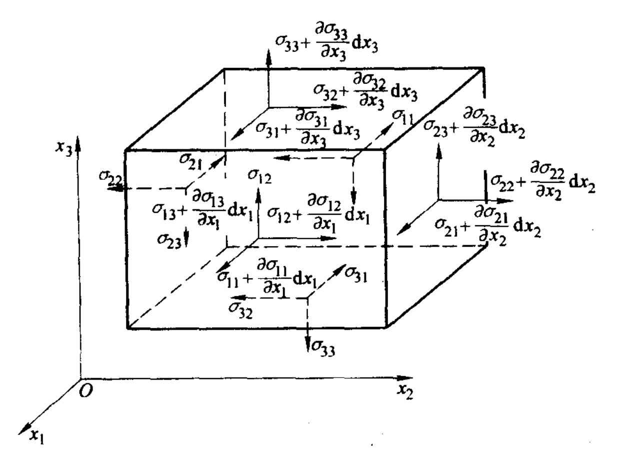


图 13.1-1　六面体单元的应力分量

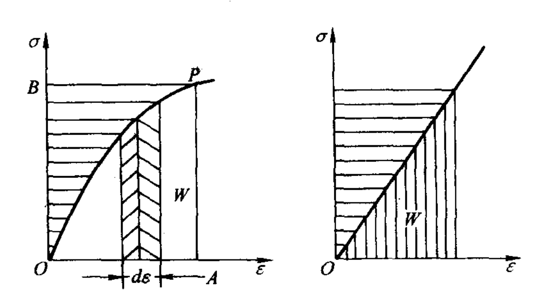


图 13.1-2　单向拉伸时应力做的功

首先，计算应力分量 σ_{11} 的合力 $\sigma_{11}dx_2dx_3$ 在线应变 ε_{11} 所引起的相对伸长所做的功，其表达式为

$$\begin{aligned} dA_1 &= \int_0^{\varepsilon_{11}}(\sigma_{11}dx_2dx_3)(d\varepsilon_{11}dx_1) \\ &= \int_0^{\varepsilon_{11}}\sigma_{11}d\varepsilon_{11}dV \end{aligned} \tag{13.1-1}$$

同理，我们可以得到其他应力分量所做的功。将它们叠加起来，可得

$$dA = \int_0^{\varepsilon_{ij}}\sigma_{ij}d\varepsilon_{ij}dV \tag{13.1-2}$$

应该说明的是，本书中如果采用张量符号，那么重复的下标表示在该下标的取值范围内求和。三维情况下取值范围为 3，二维情况下取值范围为 2。式（13.1-2）中的功全部转化为单元体的应变能。将上式除以单元体的体积后，我们就可以得到单位体积内的应变能 W，即

$$W = \frac{dA}{dV} = \int_0^{\varepsilon_{ij}}\sigma_{ij}d\varepsilon_{ij} \tag{13.1-3}$$

通常将 W 称为弹性体的应变能密度。因为应力分量 σ_{ij} 是应变分量 ε_{ij} 的函数，因此方程（13.1-3）积分后 W 也是应变分量 ε_{ij} 的函数，故又称 W 为应变能函数。可以证明，应变能函数 W 是一个状态函数，它只与弹性体的初始状态和最终状态有关，而与弹性体的变形历史（即积分路径）无关。因此，方程（13.1-3）右端的被积函数 $\sigma_{ij}d\varepsilon_{ij}$ 一定是全微分。这样，我们有关系式

$$dW = \sigma_{ij}d\varepsilon_{ij} \tag{13.1-4}$$

由于 W 是应变分量 ε_{ij} 的函数，因此有

$$dW = \frac{\partial W}{\partial\varepsilon_{ij}}d\varepsilon_{ij} \tag{13.1-5}$$

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

比较方程（13.1-4）和方程（13.1-5），我们有

$$\sigma_{ij}=\frac{\partial W}{\partial \varepsilon_{ij}} \tag{13.1-6}$$

方程（13.1-6）称为格林公式，它表示弹性应变能 W 对任意应变分量的微分等于相应的应力分量。这说明，应变能函数一旦确定，弹性体的应力-应变关系或本构关系也就确定了。应该注意的是，这里讨论的弹性体变形是在绝热或等温状态下进行的，也就是说变形过程中不考虑热问题。

2 三维线弹性体的本构关系

在三维正交坐标系 $0-x_1x_2x_3$ 中，联系 6 个独立应力分量和 6 个独立应变分量的本构关系可表示为

$$\sigma_{ij}=C_{ijkl}\varepsilon_{kl} \quad i,j=1,2,3 \tag{13.1-7}$$

式中，σ_{ij} 为二阶应力张量；ε_{kl} 为二阶应变张量；而 C_{ijkl} 为四阶弹性张量。

将方程（13.1-6）和方程（13.1-7）代入方程（13.1-3）中，对应变分量积分后可得

$$W=\frac{1}{2}C_{ijkl}\varepsilon_{ij}\varepsilon_{kl} \tag{13.1-8}$$

由应力及应变张量的对称性以及方程（13.1-6）～方程（13.1-8），我们容易得到下面的关系式

$$C_{ijkl}=C_{jikl}=C_{ijlk}=C_{klij} \tag{13.1-9}$$

尽管 $C_{ijkl}(i,j,k,l=1,2,3)$ 具有 81 个常数，但关系式（13.1-9）将使 C_{ijkl} 仅具有 21 个独立常数。

在工程上，人们常使用矩阵或矢量来表示上述高阶张量。对于应力和应变张量对称的情况（不存在体积力的情况），上述高阶张量与矩阵或矢量的对应关系如表 13.1-1 所示。

表 13.1-1 应力、应变及弹性张量与相应矢量及矩阵的对应关系

应力		应变		弹性张量	
二阶张量	矢量	二阶张量	矢量	四阶张量	矩阵
σ_{11}	σ_1	ε_{11}	ε_1	C_{iiii}	c_{ii}
σ_{22}	σ_2	ε_{22}	ε_2	C_{iijj}	c_{ij}
σ_{33}	σ_3	ε_{33}	ε_3	C_{ijij}	$c_{\alpha\beta}(\alpha=\beta=9-i-j)$
σ_{23}	σ_4	$2\varepsilon_{23}$	ε_4	C_{iikl}	$c_{i\alpha}(\alpha=9-k-l)$
σ_{13}	σ_5	$2\varepsilon_{13}$	ε_5	C_{ijkk}	$c_{\alpha k}(\alpha=0-i-j)$
σ_{12}	σ_6	$2\varepsilon_{12}$	ε_6	C_{ikil}	$c_{\alpha\beta}(\alpha=9-i-k,\beta=9-i-l)$

注：表中四阶张量的下标 $(i,j,k,l=1,2,3)$。C_{iijj} 和 C_{ijij} 中的下标中 $i\neq j$；C_{iikl} 中的下标 $k\neq l$；C_{ijkk} 中的下标 $i\neq j$；C_{ikil} 中的下标 $i\neq k\neq l$。

有了表 13.1-1 中的对应关系，我们就可以将式（13.1-8）中的应变能函数用应变矢量 ε_α 及矩阵 $c_{\alpha\beta}$（α，$\beta=1$，2，…，6）表示为

$$W=\frac{1}{2}c_{\alpha\beta}\varepsilon_\alpha\varepsilon_\beta \tag{13.1-10}$$

式中，$c_{\alpha\beta}$ 是刚度矩阵。同样，相应于方程（13.1-4）和方程（13.1-7）的关系式为

$$\mathrm{d}W=\sigma_\alpha\mathrm{d}\varepsilon_\alpha \tag{13.1-11}$$

$$\sigma_\alpha=c_{\alpha\beta}\varepsilon_\beta \tag{13.1-12}$$

通过将应变能函数 W 对应变矢量 ε_α 和 ε_β 求导，并交换求导顺序，我们可以发现矩阵 $c_{\alpha\beta}$ 具有对称性，这与张量 C_{ijkl} 具有 21 个独立常数是一致的。这样，矩阵 $c_{\alpha\beta}$ 具有 21 个独立常数。

用同样的方法，我们可以证明

$$W=\frac{1}{2}S_{\alpha\beta}\sigma_\alpha\sigma_\beta \tag{13.1-13}$$

式中，$S_{\alpha\beta}$ 是柔度矩阵，可由反演应力-应变关系式（13.1-12）来确定。此时，应变-应力关系为

$$\varepsilon_\alpha=S_{\alpha\beta}\varepsilon_\beta \tag{13.1-14}$$

同理，可以证明

$$S_{\alpha\beta}=S_{\beta\alpha} \tag{13.1-15}$$

即柔度矩阵是对称的，也具有 21 个独立常数。对于三维线弹性问题，刚度和柔度矩阵中元素可以是弹性常数。

对于一般的各向异性线弹性材料，其本构关系可以表示为

$$\begin{Bmatrix}\sigma_1\\\sigma_2\\\sigma_3\\\sigma_4\\\sigma_5\\\sigma_6\end{Bmatrix}=\begin{bmatrix}c_{11}&c_{12}&c_{13}&c_{14}&c_{15}&c_{16}\\c_{12}&c_{22}&c_{23}&c_{24}&c_{25}&c_{26}\\c_{13}&c_{23}&c_{33}&c_{34}&c_{35}&c_{36}\\c_{14}&c_{24}&c_{34}&c_{44}&c_{45}&c_{46}\\c_{15}&c_{25}&c_{35}&c_{45}&c_{55}&c_{56}\\c_{16}&c_{26}&c_{36}&c_{46}&c_{56}&c_{66}\end{bmatrix}\begin{Bmatrix}\varepsilon_1\\\varepsilon_2\\\varepsilon_3\\\varepsilon_4\\\varepsilon_5\\\varepsilon_6\end{Bmatrix} \tag{13.1-16}$$

方程（13.1-16）是表征一般三维各向异性材料的，这种材料没有任何对称面，有时称为全不对称材料。下面将介绍具有某些对称面的特殊材料的本构关系。各种材料性能对称的应力-应变关系式的证明可参阅有关文献。

如果材料有一个性能对称面，即性能是关于平面 $x_3=0$ 对称的，则相应的应力—应变关系可简化为

$$\begin{Bmatrix}\sigma_1\\\sigma_2\\\sigma_3\\\sigma_4\\\sigma_5\\\sigma_6\end{Bmatrix}=\begin{bmatrix}c_{11}&c_{12}&c_{13}&0&0&c_{16}\\c_{12}&c_{22}&c_{23}&0&0&c_{26}\\c_{13}&c_{23}&c_{33}&0&0&c_{36}\\0&0&0&c_{44}&c_{45}&0\\0&0&0&c_{45}&c_{55}&0\\c_{16}&c_{26}&c_{36}&0&0&c_{66}\end{bmatrix}\begin{Bmatrix}\varepsilon_1\\\varepsilon_2\\\varepsilon_3\\\varepsilon_4\\\varepsilon_5\\\varepsilon_6\end{Bmatrix} \tag{13.1-17}$$

我们称这种材料为单对称材料，它具有 13 个独立的弹性常数。

如果材料有两个正交的材料性能对称面，则对于和这两个平面相垂直的第三个平面亦具有对称性。在沿材料主方向的坐标系中的应力—应变关系可进一步简化为

$$\begin{Bmatrix}\sigma_1\\\sigma_2\\\sigma_3\\\sigma_4\\\sigma_5\\\sigma_6\end{Bmatrix}=\begin{bmatrix}c_{11}&c_{12}&c_{13}&0&0&0\\c_{12}&c_{22}&c_{23}&0&0&0\\c_{13}&c_{23}&c_{33}&0&0&0\\0&0&0&c_{44}&0&0\\0&0&0&0&c_{55}&0\\0&0&0&0&0&c_{66}\end{bmatrix}\begin{Bmatrix}\varepsilon_1\\\varepsilon_2\\\varepsilon_3\\\varepsilon_4\\\varepsilon_5\\\varepsilon_6\end{Bmatrix} \tag{13.1-18}$$

这种材料称为正交各向异性材料，它具有 9 个独立的弹性常数。从方程（13.1-18）中可以发现，正应力与剪应变、剪应力与正应变以及不同平面内的剪应力与剪应变之间不存在相互作用。

如果材料的每一点具有一个各方向的力学性能都相同的平面，那么该材料称为横观各向同性材料。这里假设 1－2 平面是材料的各向同性平面，那么刚度分量中的下标 1 和 2 是可以互换的。这样，应力-应变关系式中只有 5 个独立的弹性常数。这时，材料的本构关系可表示为

$$\begin{Bmatrix}\sigma_1\\\sigma_2\\\sigma_3\\\sigma_4\\\sigma_5\\\sigma_6\end{Bmatrix}=\begin{bmatrix}c_{11}&c_{12}&c_{13}&0&0&0\\c_{12}&c_{11}&c_{13}&0&0&0\\c_{13}&c_{13}&c_{33}&0&0&0\\0&0&0&c_{44}&0&0\\0&0&0&0&c_{44}&0\\0&0&0&0&0&(c_{11}-c_{12}/2)\end{bmatrix}\begin{Bmatrix}\varepsilon_1\\\varepsilon_2\\\varepsilon_3\\\varepsilon_4\\\varepsilon_5\\\varepsilon_6\end{Bmatrix} \tag{13.1-19}$$

如果弹性体具有无穷个性能对称面，那么上述关系式就简化为各向同性材料的情形。此时刚度矩阵中具有两个独立的弹性常数，相应的应力-应变关系可表示为

$$\begin{Bmatrix}\sigma_1\\\sigma_2\\\sigma_3\\\sigma_4\\\sigma_5\\\sigma_6\end{Bmatrix}=\begin{bmatrix}c_{11}&c_{12}&c_{12}&0&0&0\\c_{12}&c_{11}&c_{12}&0&0&0\\c_{12}&c_{12}&c_{11}&0&0&0\\0&0&0&(c_{11}-c_{12})/2&0&0\\0&0&0&0&(c_{11}-c_{12})/2&0\\0&0&0&0&0&(c_{11}-c_{12})/2\end{bmatrix}\begin{Bmatrix}\varepsilon_1\\\varepsilon_2\\\varepsilon_3\\\varepsilon_4\\\varepsilon_5\\\varepsilon_6\end{Bmatrix}\tag{13.1-20}$$

方程（13.1-16）～方程（13.1-20）给出了五种最常用的材料性能对称性的应力-应变关系。与此相应，我们可以类似地给出五种最常用的材料性能对称性的应变-应力关系。

各向异性材料（21个独立常数）

$$\begin{Bmatrix}\varepsilon_1\\\varepsilon_2\\\varepsilon_3\\\varepsilon_4\\\varepsilon_5\\\varepsilon_6\end{Bmatrix}=\begin{bmatrix}s_{11}&s_{12}&s_{13}&s_{14}&s_{15}&s_{16}\\s_{12}&s_{22}&s_{23}&s_{24}&s_{25}&s_{26}\\s_{13}&s_{23}&s_{33}&s_{34}&s_{35}&s_{36}\\s_{14}&s_{24}&s_{34}&s_{44}&s_{45}&s_{46}\\s_{15}&s_{25}&s_{35}&s_{45}&s_{55}&s_{56}\\s_{16}&s_{26}&s_{36}&s_{46}&s_{56}&s_{66}\end{bmatrix}\begin{Bmatrix}\sigma_1\\\sigma_2\\\sigma_3\\\sigma_4\\\sigma_5\\\sigma_6\end{Bmatrix}\tag{13.1-21}$$

单对称材料（13个独立常数）（对于 $x_3=0$ 的平面对称）

$$\begin{Bmatrix}\varepsilon_1\\\varepsilon_2\\\varepsilon_3\\\varepsilon_4\\\varepsilon_5\\\varepsilon_6\end{Bmatrix}=\begin{bmatrix}s_{11}&s_{12}&s_{13}&0&0&s_{16}\\s_{12}&s_{22}&s_{23}&0&0&s_{26}\\s_{13}&s_{23}&s_{33}&0&0&s_{36}\\0&0&0&s_{44}&s_{45}&0\\0&0&0&s_{45}&s_{55}&0\\s_{16}&s_{26}&s_{36}&0&0&s_{66}\end{bmatrix}\begin{Bmatrix}\sigma_1\\\sigma_2\\\sigma_3\\\sigma_4\\\sigma_5\\\sigma_6\end{Bmatrix}\tag{13.1-22}$$

正交各向异性材料（9个独立常数）

$$\begin{Bmatrix}\varepsilon_1\\\varepsilon_2\\\varepsilon_3\\\varepsilon_4\\\varepsilon_5\\\varepsilon_6\end{Bmatrix}=\begin{bmatrix}s_{11}&s_{12}&s_{13}&0&0&0\\s_{12}&s_{22}&s_{23}&0&0&0\\s_{13}&s_{23}&s_{33}&0&0&0\\0&0&0&s_{44}&0&0\\0&0&0&0&s_{55}&0\\0&0&0&0&0&s_{66}\end{bmatrix}\begin{Bmatrix}\sigma_1\\\sigma_2\\\sigma_3\\\sigma_4\\\sigma_5\\\sigma_6\end{Bmatrix}\tag{13.1-23}$$

横观各向同性材料（5个独立常数）（1－2平面是各向同性平面）

$$\begin{Bmatrix}\varepsilon_1\\\varepsilon_2\\\varepsilon_3\\\varepsilon_4\\\varepsilon_5\\\varepsilon_6\end{Bmatrix}=\begin{bmatrix}s_{11}&s_{12}&s_{13}&0&0&0\\s_{12}&s_{11}&s_{13}&0&0&0\\s_{13}&s_{13}&s_{33}&0&0&0\\0&0&0&s_{44}&0&0\\0&0&0&0&s_{44}&0\\0&0&0&0&0&2(s_{11}-s_{12})\end{bmatrix}\begin{Bmatrix}\sigma_1\\\sigma_2\\\sigma_3\\\sigma_4\\\sigma_5\\\sigma_6\end{Bmatrix}\tag{13.1-24}$$

各向同性材料（两个独立常数）

$$\begin{Bmatrix}\varepsilon_1\\\varepsilon_2\\\varepsilon_3\\\varepsilon_4\\\varepsilon_5\\\varepsilon_6\end{Bmatrix}=\begin{bmatrix}s_{11}&s_{12}&s_{12}&0&0&0\\s_{12}&s_{11}&s_{12}&0&0&0\\s_{12}&s_{12}&s_{11}&0&0&0\\0&0&0&2(s_{11}-s_{12})&0&0\\0&0&0&0&2(s_{11}-s_{12})&0\\0&0&0&0&0&2(s_{11}-s_{12})\end{bmatrix}\begin{Bmatrix}\sigma_1\\\sigma_2\\\sigma_3\\\sigma_4\\\sigma_5\\\sigma_6\end{Bmatrix}\tag{13.1-25}$$

3 工程弹性常数表示的本构关系

描述弹性体的力学性质时，工程上多采用弹性模量、剪切模量和泊松比。这些常数可以通过简单实验，如轴向拉伸和纯剪切实验来确定，因此具有明显的物理意义。最简单的实验是在已知载荷或应力下测量相应的位移或应变。这样柔度矩阵 $s_{\alpha\beta}$ 比刚度矩阵 $c_{\alpha\beta}$ 更容易直接确定。对正交各向异性材料，用工程常数表示的柔度矩阵为

$$[S_{\alpha\beta}]=\begin{bmatrix}\frac{1}{E_1}&-\frac{\nu_{21}}{E_2}&-\frac{\nu_{31}}{E_3}&0&0&0\\-\frac{\nu_{12}}{E_1}&\frac{1}{E_2}&-\frac{\nu_{32}}{E_3}&0&0&0\\-\frac{\nu_{13}}{E_1}&-\frac{\nu_{23}}{E_2}&\frac{1}{E_3}&0&0&0\\0&0&0&\frac{1}{G_{23}}&0&0\\0&0&0&0&\frac{1}{G_{31}}&0\\0&0&0&0&0&\frac{1}{G_{12}}\end{bmatrix}\tag{13.1-26}$$

式中，E_1、E_2 和 E_3 分别为1、2和3方向上的弹性模量；G_{23}、G_{31} 和 G_{12} 分别为2－3、3－1和1－2平面上的切变模量，而 ν_{ij} 为应力在 i 方向作用时 j 方向的横向应变的泊松比，即

$$\nu_{ij}=-\frac{\varepsilon_j}{\varepsilon_i}\tag{13.1-27}$$

此处，$\sigma_i=\sigma$，其他应力分量全为零。

前面已经说明正交各向异性材料仅有9个独立的弹性常数，并且有关系式

$$s_{\alpha\beta}=s_{\beta\alpha}\tag{13.1-28}$$

这样，由式（13.1-26），我们可以得到下面的关系式

$$\frac{\nu_{ij}}{E_i}=\frac{\nu_{ji}}{E_j}\quad(i,\ j=1,\ 2,\ 3)\tag{13.1-29}$$

由方程（13.1-29）可知，6个泊松比仅有3个是独立的，因为 ν_{21}、ν_{31} 和 ν_{32} 可以通过 ν_{12}、ν_{13} 和 ν_{23} 来表示。有时，可以通过测量所有的泊松比及弹性模量来验证实验结果的可靠性。

由于刚度矩阵和柔度矩阵是互逆的，因此可通过矩阵求逆来确定刚度矩阵中的元素与材料工程常数间的关系。其结果为

$$\begin{aligned}c_{11}&=\frac{1-\nu_{23}\nu_{32}}{E_2E_3\Delta}\\c_{12}&=\frac{\nu_{21}+\nu_{31}\nu_{23}}{E_2E_3\Delta}=\frac{\nu_{12}+\nu_{13}\nu_{32}}{E_1E_3\Delta}\\c_{13}&=\frac{\nu_{31}+\nu_{21}\nu_{32}}{E_2E_3\Delta}=\frac{\nu_{13}+\nu_{12}\nu_{23}}{E_1E_3\Delta}\\c_{22}&=\frac{1-\nu_{13}\nu_{31}}{E_1E_3\Delta}\\c_{23}&=\frac{\nu_{32}+\nu_{12}\nu_{31}}{E_1E_3\Delta}=\frac{\nu_{23}+\nu_{21}\nu_{13}}{E_1E_2\Delta}\\c_{33}&=\frac{1-\nu_{12}\nu_{21}}{E_1E_2\Delta}\\c_{44}&=G_{23}\\c_{55}&=G_{31}\\c_{66}&=G_{12}\end{aligned}\tag{13.1-30}$$

其中

$$\Delta=\frac{1-\nu_{12}\nu_{21}-\nu_{23}\nu_{32}-\nu_{31}\nu_{13}-2\nu_{21}\nu_{32}\nu_{13}}{E_1E_2E_3}\tag{13.1-31}$$

由于可以通过简单的实验来确定正交各向异性的杨氏模量、剪切模量和泊松比，因此我们就可以通过式（13.1-30）来求解刚度矩阵中的各个元素。

4 弹性常数的限制

对于各向同性材料，我们知道材料的泊松比介于－1和

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

1/2 之间。那么对于常见的正交各向异性复合材料，其弹性常数需满足什么限制呢？这一节，我们将从矩阵的正定性质来回答这个问题。由方程（13.1-10）可知，弹性体任意变形所对应的应变能密度恒大于零。这样，刚度矩阵 $c_{\alpha\beta}$ 是正定矩阵。由正定矩阵的性质可知，$c_{\alpha\beta}$ 的所有各阶主子式均大于零。数学上已经证明，正定矩阵的逆矩阵也是正定的，因此柔度矩阵也是正定矩阵。这样，我们有刚度矩阵和柔度矩阵一阶主子式大于零的条件，即

$$c_{\alpha\alpha} > 0(\alpha = 1,2,\cdots,6) \tag{13.1-32}$$

$$S_{\alpha\alpha} > 0 \quad (\alpha = 1,2,\cdots,6) \tag{13.1-33}$$

用工程常数代替柔度矩阵主对角线元素可得

$$E_i > 0, G_{ij} > 0 \quad (i,j = 1,2,3, i \neq j) \tag{13.1-34}$$

根据方程（13.1-30）～方程（13.1-33），我们有关系式

$$\overline{\Delta} = \Delta \times E_1 E_2 E_3 = 1 - \nu_{12}\nu_{21} - \nu_{23}\nu_{32} - \nu_{31}\nu_{13} - 2\nu_{21}\nu_{32}\nu_{13} > 0 \tag{13.1-35}$$

$$1 - \nu_{ij}\nu_{ji} > 0 \quad (i, j = 1, 2, 3, i \neq j) \tag{13.1-36}$$

下面，为了给出工程弹性常数的限制，我们先给出刚度矩阵与柔度矩阵的关系式。对正交各向异性柔度矩阵求逆，我们有

$$c_{11} = \frac{s_{22}s_{33} - s_{23}^2}{s}, \quad c_{12} = \frac{s_{13}s_{23} - s_{12}s_{33}}{s}$$
$$c_{22} = \frac{s_{11}s_{33} - s_{13}^2}{s}, \quad c_{13} = \frac{s_{12}s_{23} - s_{13}s_{22}}{s}$$
$$c_{33} = \frac{s_{11}s_{22} - s_{12}^2}{s}, \quad c_{23} = \frac{s_{12}s_{13} - s_{23}s_{11}}{s} \tag{13.1-37}$$
$$c_{44} = \frac{1}{s_{44}}, \quad c_{55} = \frac{1}{s_{55}}, \quad c_{66} = \frac{1}{s_{66}}$$

其中，

$$s = s_{11}s_{22}s_{33} - s_{11}s_{23}^2 - s_{22}s_{13}^2 - s_{33}s_{12}^2 + 2s_{12}s_{23}s_{13} \tag{13.1-38}$$

实际上，在方程（13.1-37）和方程（13.1-38）中的符号 c 和是 s 可以互换的。

由刚度矩阵的正定性，我们再次可得

$$|s_{12}| < (s_{11}s_{22})^{1/2}$$
$$|s_{23}| < (s_{22}s_{33})^{1/2} \tag{13.1-39}$$
$$|s_{13}| < (s_{11}s_{33})^{1/2}$$

利用柔度矩阵的对称性，即方程（13.1-29），我们容易得到下面的关系式

$$|\nu_{21}| < \left(\frac{E_2}{E_1}\right)^{1/2}, |\nu_{12}| < \left(\frac{E_1}{E_2}\right)^{1/2}$$
$$|\nu_{32}| < \left(\frac{E_3}{E_2}\right)^{1/2}, |\nu_{23}| < \left(\frac{E_2}{E_3}\right)^{1/2} \tag{13.1-40}$$
$$|\nu_{13}| < \left(\frac{E_1}{E_3}\right)^{1/2}, |\nu_{31}| < \left(\frac{E_3}{E_1}\right)^{1/2}$$

如果 s_{ij} 用工程常数表示，那么方程（13.1-40）可以由方程（13.1-39）得到。同样，方程（13.1-35）也可以表示为

$$\nu_{21}\nu_{32}\nu_{13} < \frac{1 - \nu_{21}^2\left(\frac{E_1}{E_2}\right) - \nu_{32}^2\left(\frac{E_2}{E_3}\right) - \nu_{13}^2\left(\frac{E_3}{E_1}\right)}{2} < \frac{1}{2} \tag{13.1-41}$$

方程（13.1-41）也可进一步改写为

$$\left[1 - \nu_{32}^2\left(\frac{E_2}{E_3}\right)\right]\left[1 - \nu_{13}^2\left(\frac{E_3}{E_1}\right)\right] - \left[\nu_{21}\left(\frac{E_1}{E_2}\right)^{1/2} + \nu_{32}\nu_{13}\left(\frac{E_3}{E_1}\right)^{1/2}\right]^2 > 0 \tag{13.1-42}$$

由方程（13.1-42）我们可以得到用泊松比 ν_{13} 和 ν_{32} 表示的 ν_{21} 的上下限。对方程进行整理可得

$$-\left\{\nu_{13}\nu_{32}\left(\frac{E_2}{E_1}\right) + \left[1 - \nu_{32}^2\left(\frac{E_2}{E_3}\right)\right]^{1/2}\left[1 - \nu_{13}^2\left(\frac{E_3}{E_1}\right)\right]^{1/2}\left(\frac{E_2}{E_1}\right)^{1/2}\right\}$$
$$< \nu_{21} <$$
$$-\left\{\nu_{13}\nu_{32}\left(\frac{E_2}{E_1}\right) - \left[1 - \nu_{32}^2\left(\frac{E_2}{E_3}\right)\right]^{1/2}\left[1 - \nu_{13}^2\left(\frac{E_3}{E_1}\right)\right]^{1/2}\left(\frac{E_2}{E_1}\right)^{1/2}\right\} \tag{13.1-43}$$

同样，我们对泊松比 ν_{13} 和 ν_{32} 有相似的关系。

为了说明复合材料泊松比不受小于 1/2 的限制，我们以碳/环氧复合材料为例来说明。该材料的 $E_1 = 181$ GPa，$E_2 =$ 10.3 MPa，按理论计算 $\nu_{12} < 4.19$。Dickerson 和 DiMartino 对硼纤维增强复合材料的泊松比进行了测量，得到 $\nu_{12} = 1.97$，而该材料的 $E_1 = 167$ GPa，$E_2 = 18.73$ GPa，ν_{12} 的理论上限值为 2.99。可见，复合材料的泊松比与各向同性材料的泊松比有显著的区别，不受小于 1/2 的限制。

5　简单层板在材料主方向上的本构关系

对于三维各向异性、正交各向异性、横观各向同性以及各向同性介质，其相应的弹性本构关系已在第 1 节中给出。然而，在工程实际中，层状复合材料结构是人们经常使用的，因此下面首先给出构成复合材料层板的基本单元，即简单层板在材料主方向上的本构关系。如图 13.1-3 所示，简单层板通常是受面内载荷的作用，这样有如下关系式

$$\sigma_3 = 0, \quad \tau_{23} = 0, \quad \tau_{31} = 0 \tag{13.1-44}$$

图 13.1-3　单向增强的简单层板

这就定义了平面 1－2 中的简单层板的平面应力状态。对于如图 13.1-3 所示的正交各向异性材料，由方程（13.1-23）可得

$$\varepsilon_3 = s_{13}\sigma_1 + s_{23}\sigma_2$$
$$\gamma_{23} = 0, \quad \gamma_{31} = 0 \tag{13.1-45}$$

此时，简单层板相应的平面应变－应力本构关系可写为

$$\begin{Bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_6 \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & 0 \\ s_{12} & s_{22} & 0 \\ 0 & 0 & s_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_6 \end{Bmatrix} \tag{13.1-46}$$

如果方程（13.1-46）中柔度矩阵元素采用工程常数表示，则式（13.1-46）可以进一步表示为

$$\begin{Bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{E_1} & -\frac{\nu_{12}}{E_1} & 0 \\ -\frac{\nu_{21}}{E_2} & \frac{1}{E_2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{G_{12}} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_6 \end{Bmatrix} \tag{13.1-47}$$

有时，需采用刚度矩阵来描述简单层板的本构关系。为此，对方程（13.1-46）右边的柔度矩阵求逆可得

$$\begin{Bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_6 \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} Q_{11} & Q_{12} & 0 \\ Q_{12} & Q_{22} & 0 \\ 0 & 0 & Q_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_6 \end{Bmatrix} \tag{13.1-48}$$

其中，$Q_{\alpha\beta}$（$\alpha, \beta = 1, 2, 6$）就是所谓的二阶刚度矩阵，它与柔度矩阵的关系为

$$Q_{11} = \frac{s_{22}}{s_{11}s_{22} - s_{12}^2}$$

$$Q_{22} = \frac{s_{11}}{s_{11}s_{22} - s_{12}^2}$$

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

$$Q_{12}=-\frac{s_{12}}{s_{11}s_{22}-s_{12}^2} \tag{13.1-49}$$
$$Q_{66}=\frac{1}{s_{66}}$$

如果将工程常数代入方程（13.1-49）中，我们有以下关系式

$$Q_{11}=\frac{E_1}{1-\nu_{12}\nu_{21}}$$
$$Q_{22}=\frac{E_2}{1-\nu_{12}\nu_{21}}$$
$$Q_{12}=\frac{\nu_{12}E_2}{1-\nu_{12}\nu_{21}}=\frac{\nu_{21}E_1}{1-\nu_{12}\nu_{21}} \tag{13.1-50}$$
$$Q_{66}=G_{12}$$

方程（13.1-46）~方程（13.1-48）描述了简单层板的应力-应变关系，它们是分析复合材料层合板的基础。由于刚度矩阵和柔度矩阵是对称的，因此简单层板的本构关系中包含四个独立常数。这四个独立常数可以通过简单的材料力学实验确定。

6 简单层板弹性常数的实验确定

这一节将介绍如何通过简单的实验方法来确定简单层板的弹性常数？对于方程（13.1-47）所描述的本构关系，我们仅需确定弹性模量 E_1 和 E_2、泊松比 ν_{12} 或 ν_{21} 及剪切模量 G_{12}。

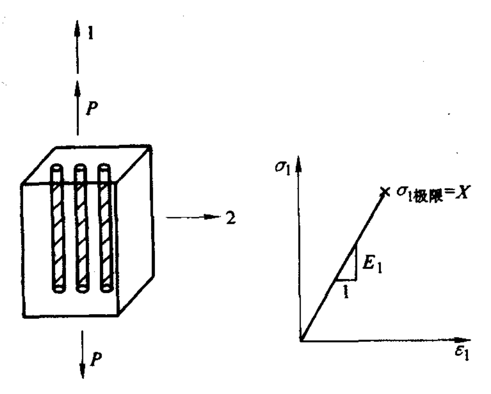


图 13.1-4 在1方向作用单向载荷

首先，我们来确定弹性模量 E_1 和泊松比 ν_{12}。如图 13.1-4 所示，考虑一单向增强简单层板在 1－方向上的单向拉伸试验。在这个试验中，我们可以测出应变分量 ε_1 和 ε_2。由材料力学的定义有

$$\sigma_1=\frac{P}{A}$$
$$E_1=\frac{\sigma_1}{\varepsilon_1} \tag{13.1-51}$$
$$\nu_{12}=-\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}$$

式中，A 为垂直于作用载荷的试件横截面积，P 为单向拉伸载荷。

其次，我们来确定弹性模量 E_2 和泊松比 ν_{21}。如图 13.1-5 所示，考虑一单向增强简单层板在 2－方向上的单向拉伸试验。同样，我们可以测出应变 ε_1 和 ε_2。这样

$$\sigma_2=\frac{P}{A}$$
$$E_2=\frac{\sigma_2}{\varepsilon_2} \tag{13.1-52}$$
$$\nu_{21}=-\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}$$

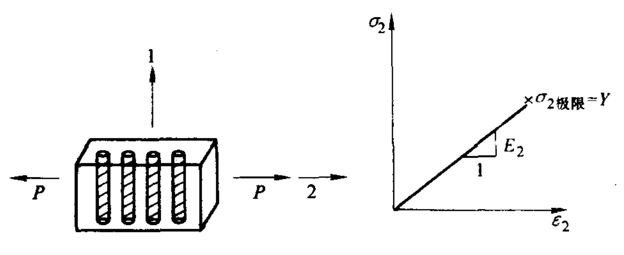


图 13.1-5 在2方向作用单向载荷

式中，A 为试件的横截面积。由以上两步计算的材料常数 E_1、E_2、ν_{12} 和 ν_{21} 应满足下面的关系式

$$\frac{\nu_{12}}{E_1}=\frac{\nu_{21}}{E_2} \tag{13.1-53}$$

否则可能存在三种可能性：

1）测量的数据不准确；
2）进行的计算有错误；
3）材料不能够用线弹性应力-应变关系式描述。

最后，我们来确定剪切模量 G_{12}。如图 13.1-6 所示，考虑一简单层板，纤维与拉伸载荷的夹角为 45°。当沿 x 方向的平均应变由实验确定后，由材料力学公式有

$$E_x=\frac{P/A}{\varepsilon_x} \tag{13.1-54}$$

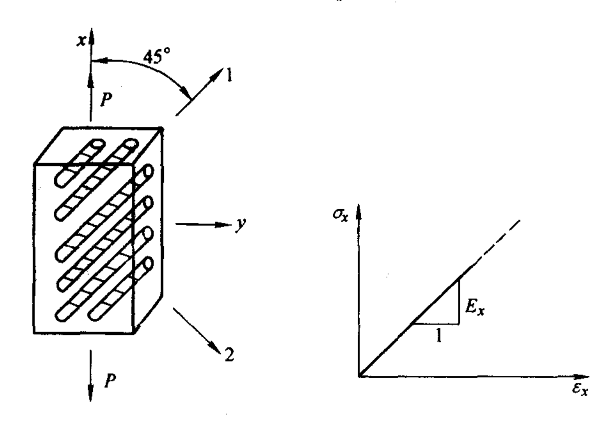


图 13.1-6 单向载荷作用在和1方向成45°角

应用下一节中的方程（13.1-83），我们可以得到

$$\frac{1}{E_x}=\frac{1}{4}\left(\frac{1}{E_1}-\frac{2\nu_{12}}{E_1}+\frac{1}{G_{12}}+\frac{1}{E_2}\right) \tag{13.1-55}$$

在式（13.1-55）中只有 G_{12} 是未知的。这样，

$$G_{12}=\frac{1}{\frac{4}{E_x}-\frac{1}{E_1}-\frac{1}{E_2}+\frac{2\nu_{12}}{E_1}} \tag{13.1-56}$$

7 简单层板在任意方向上的本构关系

在第5节中，我们给出了在简单层板材料主方向上的本构关系。然而，在实际应用中简单层板的材料主方向与几何上适于描述问题的坐标系不一致。因此，需要建立一般直角坐标系下简单层板的本构关系。

由材料力学可知，用 1－2 坐标系下的应力分量来表示 $x-y$ 坐标系下的应力分量的转换方程为

$$\begin{Bmatrix}\sigma_x\\ \sigma_y\\ \tau_{xy}\end{Bmatrix}=\begin{bmatrix}\cos^2\theta & \sin^2\theta & -2\sin\theta\cos\theta\\ \sin^2\theta & \cos^2\theta & 2\sin\theta\cos\theta\\ \sin\theta\cos\theta & -\sin\theta\cos\theta & \cos^2\theta-\sin^2\theta\end{bmatrix}\begin{Bmatrix}\sigma_1\\ \sigma_2\\ \tau_{12}\end{Bmatrix} \tag{13.1-57}$$

式中，θ 为从 x－轴转向 1－轴的角度（见图 13.1-7）。同样，应变的转换方程为

$$\begin{Bmatrix}\varepsilon_x\\ \varepsilon_y\\ \dfrac{\gamma_{xy}}{2}\end{Bmatrix}\begin{bmatrix}\cos^2\theta & \sin^2\theta & -2\sin\theta\cos\theta\\ \sin^2\theta & \cos^2\theta & 2\sin\theta\cos\theta\\ \sin\theta\cos\theta & -\sin\theta\cos\theta & \cos^2\theta-\sin^2\theta\end{bmatrix}\begin{Bmatrix}\varepsilon_1\\ \varepsilon_2\\ \dfrac{\gamma_{12}}{2}\end{Bmatrix} \tag{13.1-58}$$

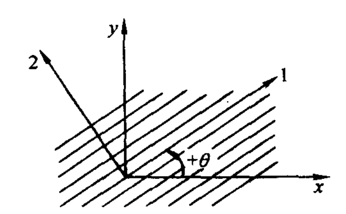


图 13.1-7　从任意轴 xy 向材料主轴的正向旋转

为了推导简单层板在一般坐标系下的本构关系，我们可将方程（13.1-57）和方程（13.1-58）写为

$$\begin{Bmatrix}\sigma_x\\ \sigma_y\\ \tau_{xy}\end{Bmatrix}=[T]^{-1}\begin{Bmatrix}\sigma_1\\ \sigma_2\\ \sigma_{12}\end{Bmatrix} \tag{13.1-59}$$

$$\begin{Bmatrix}\varepsilon_x\\ \varepsilon_y\\ \dfrac{\gamma_{xy}}{2}\end{Bmatrix}=[T]^{-1}\begin{Bmatrix}\varepsilon_1\\ \varepsilon_2\\ \dfrac{\gamma_{12}}{2}\end{Bmatrix} \tag{13.1-60}$$

式中，上标 -1 表示矩阵的逆，而

$$[T]=\begin{bmatrix}\cos^2\theta & \sin^2\theta & -2\sin\theta\cos\theta\\ \sin^2\theta & \cos^2\theta & 2\sin\theta\cos\theta\\ \sin\theta\cos\theta & -\sin\theta\cos\theta & \cos^2\theta-\sin^2\theta\end{bmatrix} \tag{13.1-61}$$

如果引入矩阵

$$[R]=\begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 2\end{bmatrix} \tag{13.1-62}$$

则有以下关系式

$$\begin{Bmatrix}\varepsilon_1\\ \varepsilon_2\\ \gamma_{12}\end{Bmatrix}=[R]\begin{Bmatrix}\varepsilon_1\\ \varepsilon_2\\ \dfrac{\gamma_{12}}{2}\end{Bmatrix} \tag{13.1-63}$$

$$\begin{Bmatrix}\varepsilon_x\\ \varepsilon_y\\ \gamma_{xy}\end{Bmatrix}=[R]\begin{Bmatrix}\varepsilon_x\\ \varepsilon_y\\ \dfrac{\gamma_{xy}}{2}\end{Bmatrix} \tag{13.1-64}$$

有了上述准备，我们就可以确定简单层板在一般坐标系下的本构关系。由方程（13.1-48）及方程（13.1-59）～方程（13.1-64），我们可推得

$$\begin{Bmatrix}\sigma_x\\ \sigma_y\\ \tau_{xy}\end{Bmatrix}=[T]^{-1}\begin{Bmatrix}\sigma_1\\ \sigma_2\\ \tau_{12}\end{Bmatrix}=[T]^{-1}[Q]\begin{Bmatrix}\varepsilon_1\\ \varepsilon_2\\ \gamma_{12}\end{Bmatrix}$$

$$=[T]^{-1}[Q][R]\begin{Bmatrix}\varepsilon_1\\ \varepsilon_2\\ \dfrac{\gamma}{2}\end{Bmatrix}$$

$$=[T]^{-1}[Q][R][T]\begin{Bmatrix}\varepsilon_x\\ \varepsilon_y\\ \dfrac{\gamma_{xy}}{2}\end{Bmatrix}$$

$$=[T]^{-1}[Q][R][T][R]^{-1}\begin{Bmatrix}\varepsilon_x\\ \varepsilon_y\\ \gamma_{xy}\end{Bmatrix} \tag{13.1-65}$$

容易证明

$$[R][T][R]^{-1}=[T]^{-T} \tag{13.1-66}$$

上标 T 表示矩阵的转置。如果简写

$$[\overline{Q}]=[T]^{-1}[Q][T]^{-T} \tag{13.1-67}$$

则在 xy 坐标系中的本构关系为

$$\begin{Bmatrix}\sigma_x\\ \sigma_y\\ \tau_{xy}\end{Bmatrix}=[\overline{Q}]\begin{Bmatrix}\varepsilon_x\\ \varepsilon_y\\ \gamma_{xy}\end{Bmatrix}=\begin{bmatrix}\overline{Q}_{11} & \overline{Q}_{12} & \overline{Q}_{16}\\ \overline{Q}_{12} & \overline{Q}_{22} & \overline{Q}_{26}\\ \overline{Q}_{16} & \overline{Q}_{26} & \overline{Q}_{66}\end{bmatrix}\begin{Bmatrix}\varepsilon_x\\ \varepsilon_y\\ \gamma_{xy}\end{Bmatrix} \tag{13.1-68}$$

式中

$$\begin{aligned}
\overline{Q}_{11}&=Q_{11}\cos^4\theta+2(Q_{12}+2Q_{66})\sin^2\theta\cos^2\theta+Q_{22}\sin^4\theta\\
\overline{Q}_{12}&=(Q_{11}+Q_{22}-4Q_{66})\sin^2\theta\cos^2\theta+Q_{12}(\sin^4\theta+\cos^4\theta)\\
\overline{Q}_{22}&=Q_{11}\sin^4\theta+2(Q_{12}+2Q_{66})\sin^2\theta\cos^2\theta+Q_{22}\cos^4\theta\\
\overline{Q}_{16}&=(Q_{11}-Q_{12}-2Q_{66})\sin\theta\cos^3\theta+(Q_{12}-Q_{22}+2Q_{66})\sin^3\theta\cos\theta\\
\overline{Q}_{26}&=(Q_{11}-Q_{12}-2Q_{66})\sin^3\theta\cos\theta+(Q_{12}-Q_{22}+2Q_{66})\sin\theta\cos^3\theta\\
\overline{Q}_{66}&=(Q_{11}+Q_{22}-2Q_{12}-2Q_{66})\sin^2\theta\cos^2\theta+Q_{66}(\sin^4\theta+\cos^4\theta)
\end{aligned} \tag{13.1-69}$$

式中，矩阵 $\overline{Q}_{ij}$ 上的一横表示代替二维矩阵 Q_{ij} 的转置矩阵。

与简单层板材料主方向上的刚度矩阵 Q_{ij}（i，$j=1$，2）不同，$\overline{Q}_{ij}$ 占据了所有 9 个分量。但是，由于简单层板的刚度矩阵 Q_{ij} 仅具有 4 个独立的材料常数，因此 $\overline{Q}_{ij}$ 也只有 4 个独立材料常数。由方程（13.1-48）可知，在简单层板材料主方向坐标系下，剪应力与正应变以及正应力与剪应变之间没有耦合影响。然而，在一般坐标系下简单层板内部的剪应力与正应变以及正应力与剪应变之间将存在耦合影响。

与刚度矩阵对应的是柔度矩阵在简单层板主坐标系与一般坐标系间的转换关系。由方程（13.1-46）、方程（13.1-67）和方程（13.1-68），并根据矩阵 $[S]$ 与 $[Q]$ 的互逆关系，我们可推得

$$\begin{Bmatrix}\varepsilon_x\\ \varepsilon_y\\ \gamma_{xy}\end{Bmatrix}=[T]^T[s][T]\begin{Bmatrix}\sigma_x\\ \sigma_y\\ \tau_{xy}\end{Bmatrix}=\begin{bmatrix}\overline{s}_{11} & \overline{s}_{12} & \overline{s}_{16}\\ \overline{s}_{12} & \overline{s}_{22} & \overline{s}_{26}\\ \overline{s}_{16} & \overline{s}_{26} & \overline{s}_{66}\end{bmatrix}\begin{Bmatrix}\sigma_x\\ \sigma_y\\ \tau_{xy}\end{Bmatrix} \tag{13.1-70}$$

式中

$$\begin{aligned}
\overline{s}_{11}&=s_{11}\cos^4\theta+(2s_{12}+s_{66})\sin^2\theta\cos^2\theta+s_{22}\sin^4\theta\\
\overline{s}_{12}&=(s_{11}+s_{22}-s_{66})\sin^2\theta\cos^2\theta+s_{12}(\sin^4\theta+\cos^4\theta)\\
\overline{s}_{22}&=s_{11}\sin^4\theta+(2s_{12}+s_{66})\sin^2\theta\cos^2\theta+s_{22}\cos^4\theta\\
\overline{s}_{16}&=(2s_{11}-2s_{12}-s_{66})\sin\theta\cos^3\theta-(2s_{22}-2s_{12}-s_{66})\sin^3\theta\cos\theta\\
\overline{s}_{26}&=(2s_{11}-2s_{12}-s_{66})\sin^3\theta\cos\theta-(2s_{22}-2s_{12}-s_{66})\sin\theta\cos^3\theta\\
\overline{s}_{66}&=2(2s_{11}+2s_{22}-4s_{12}-s_{66})\sin^2\theta\cos^2\theta+s_{66}(\sin^4\theta+\cos^4\theta)
\end{aligned} \tag{13.1-71}$$

由第 6 节可知，简单层板的柔度矩阵 s_{ij} 的分量与材料的工程常数间存在如方程（13.1-46）和方程（13.1-47）所示的对应关系。然而，对于一般坐标系下的简单层板，柔度矩阵 $\overline{S}_{ij}$ 如何由相应的工程常数表示呢？为了回答这个问题，我们下面考虑三种简单的情况。

1）如图 13.1-8 所示，简单层板沿 x 方向单向拉伸。此时，简单层板内的应力状态是 $\sigma_x\neq0$，$\sigma_y=\tau_{xy}=0$。实验时测得 x 方向的正应变 ε_x、y 方向的正应变 ε_y 和 xy 面内的剪应变 γ_{xy}，定义

$$E_x=\frac{\sigma_x}{\varepsilon_x} \tag{13.1-72}$$

为 x 方向的弹性模量；

$$\nu_{xy}=-\frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_x} \tag{13.1-73}$$

为泊松比；

$$\eta_{x,xy}=\frac{\gamma_{xy}}{\varepsilon_x} \tag{13.1-74}$$

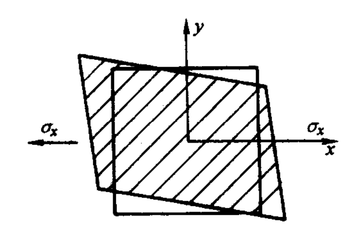


图 13.1-8 x 轴方向单向拉伸

为剪切耦合系数。在单向应力作用下，由本构关系式 (13.1-70) 可得

$$
\begin{aligned}
\varepsilon_x &= \overline{S}_{11}\sigma_x \\
\varepsilon_y &= \overline{S}_{21}\sigma_x \\
\gamma_{xy} &= \overline{S}_{61}\sigma_x
\end{aligned}
\tag{13.1-75}
$$

代人式 (13.1-72) ~式 (13.1-74)，我们可以得到

$$
\begin{aligned}
E_x &= \frac{1}{\overline{S}_{11}} \\
\nu_{xy} &= -\frac{\overline{S}_{21}}{\overline{S}_{11}} \\
\eta_{x,xy} &= \frac{\overline{S}_{61}}{\overline{S}_{11}}
\end{aligned}
\tag{13.1-76}
$$

2) 如图 13.1-9 所示，简单层板沿 y 方向单向拉伸。此时，简单层板内的应力状态是 $\sigma_y \neq 0$，$\sigma_x = \tau_{xy} = 0$。实验时测得 y 方向的正应变 ε_y、x 方向的正应变 ε_x 和 xy 面内的剪应变 γ_{xy}，定义

$$
\begin{aligned}
E_y &= \frac{\sigma_y}{\varepsilon_y} \\
\nu_{yx} &= -\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_y} \\
\eta_{y,xy} &= \frac{\gamma_{xy}}{\varepsilon_y}
\end{aligned}
\tag{13.1-77}
$$

分别为 y 方向的弹性模量、泊松比及剪切耦合系数。同样，当仅应力分量 $\sigma_y \neq 0$ 时，有关系式

$$
\begin{aligned}
\varepsilon_x &= \overline{S}_{12}\sigma_y \\
\varepsilon_y &= \overline{S}_{22}\sigma_y \\
\gamma_{xy} &= \overline{S}_{62}\sigma_y
\end{aligned}
\tag{13.1-78}
$$

图 13.1-9 y 轴方向单向拉伸

这样，以柔度矩阵分量表示的 y 方向工程常数为

$$
\begin{aligned}
E_y &= \frac{1}{\overline{S}_{22}} \\
\nu_{yx} &= -\frac{\overline{S}_{12}}{\overline{S}_{22}} \\
\eta_{y,xy} &= \frac{\overline{S}_{62}}{\overline{S}_{22}}
\end{aligned}
\tag{13.1-79}
$$

3) 如图 13.1-10 所示，简单层板在 xy 平面内受剪切载荷作用。此时，简单层板内的应力状态是 $\tau_{xy} \neq 0$，$\sigma_x = \sigma_y = 0$。实验时测得 xy 面内的剪应变 γ_{xy}、x 方向的正应变 ε_x 和 y 方向的正应变 ε_y，定义

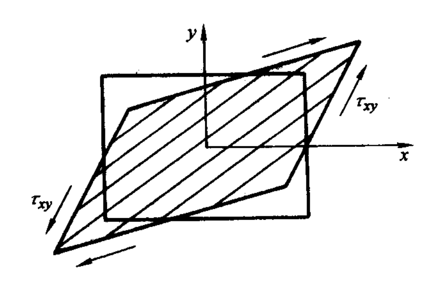


图 13.1-10 xy 平面剪切

$$
\begin{aligned}
G_{xy} &= \frac{\tau_{xy}}{\gamma_{xy}} \\
\eta_{xy,x} &= \frac{\varepsilon_x}{\gamma_{xy}} \\
\eta_{xy,y} &= \frac{\varepsilon_y}{\gamma_{xy}}
\end{aligned}
\tag{13.1-80}
$$

分别为剪切模量和法向耦合系数。用柔度矩阵分量表示为

$$
\begin{aligned}
G_{xy} &= \frac{1}{\overline{S}_{66}} \\
\eta_{xy,x} &= \frac{\overline{S}_{16}}{\overline{S}_{66}} \\
\eta_{xy,y} &= \frac{\overline{S}_{26}}{\overline{S}_{66}}
\end{aligned}
\tag{13.1-81}
$$

由柔度矩阵的对称性，我们有

$$
\begin{aligned}
\frac{\nu_{xy}}{E_x} &= \frac{\nu_{yx}}{E_y} \\
\frac{\eta_{x,xy}}{E_x} &= \frac{\eta_{xy,x}}{G_{xy}} \\
\frac{\eta_{y,xy}}{E_y} &= \frac{\eta_{xy,y}}{G_{xy}}
\end{aligned}
\tag{13.1-82}
$$

将式 (13.1-71) 代入式 (13.1-79)、式 (13.1-80) 和式 (13.1-81) 三式中可得在非主方向的 xy 坐标系中受力的正交各向异性简单层板的宏观工程常数为

$$
\begin{aligned}
\frac{1}{E_x} &= \frac{1}{E_1}\cos^4\theta + \left(\frac{1}{G_{12}} - \frac{2\nu_{12}}{E_1}\right)\sin^2\theta\cos^2\theta + \frac{1}{E_2}\sin^4\theta \\
\frac{1}{E_y} &= \frac{1}{E_1}\sin^4\theta + \left(\frac{1}{G_{12}} - \frac{2\nu_{12}}{E_1}\right)\sin^2\theta\cos^2\theta + \frac{1}{E_2}\cos^4\theta \\
\nu_{xy} &= E_x\left[\frac{\nu_{12}}{E_1}(\sin^4\theta + \cos^4\theta) - \left(\frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2} - \frac{1}{G_{12}}\right)\sin^2\theta\cos^2\theta\right] \\
\frac{1}{G_{xy}} &= 2\left(\frac{2}{E_1} + \frac{2}{E_2} + \frac{4\nu_{12}}{E_1} - \frac{1}{G_{12}}\right)\sin^2\theta\cos^2\theta + \frac{1}{G_{12}}(\sin^4\theta + \cos^4\theta) \\
\eta_{x,xy} &= E_x\left[\left(\frac{2}{E_1} + \frac{2\nu_{12}}{E_1} - \frac{1}{G_{12}}\right)\sin\theta\cos^3\theta - \left(\frac{2}{E_2} + \frac{2\nu_{12}}{E_1} - \frac{1}{G_{12}}\right)\sin^3\theta\cos\theta\right] \\
\eta_{y,xy} &= E_y\left[\left(\frac{2}{E_1} + \frac{2\nu_{12}}{E_1} - \frac{1}{G_{12}}\right)\sin^3\theta\cos\theta - \left(\frac{2}{E_2} + \frac{2\nu_{12}}{E_1} - \frac{1}{G_{12}}\right)\sin\theta\cos^3\theta\right]
\end{aligned}
\tag{13.1-83}
$$

8 正交各向异性简单层板的不变量性质

方程 (13.1-69) 给出了简单层板在任意坐标系下的刚度矩阵 $\overline{Q}_{ij}$ 与主坐标系下的刚度矩阵 Q_{ij} 之间的定量关系。当任意坐标系与主坐标系间的相对位置，即角 θ 给定后，我们就可以通过主坐标系下的刚度矩阵 Q_{ij} 和方程 (13.1-69) 来求

得刚度矩阵 $\overline{Q}_{ij}$。应该说明的是，方程（13.1-69）右端的表达式较为复杂，要了解刚度矩阵 $\overline{Q}_{ij}$ 与变量 θ 关系较为困难。为此，Tsai 和 Pagano 对方程（13.1-69）进行了改造，给出了物理意义明了的如下表达式

$$
\begin{aligned}
\overline{Q}_{11} &= U_1 + U_2\cos2\theta + U_3\cos4\theta \\
\overline{Q}_{12} &= U_4 - U_3\cos4\theta \\
\overline{Q}_{22} &= U_1 - U_2\cos2\theta + U_3\cos4\theta \\
\overline{Q}_{16} &= -\frac{1}{2}U_2\sin2\theta + U_3\sin4\theta \\
\overline{Q}_{26} &= \frac{1}{2}U_2\sin2\theta - U_3\sin4\theta \\
\overline{Q}_{66} &= U_5 - U_3\cos4\theta
\end{aligned}
\tag{13.1-84}
$$

式中

$$
\begin{aligned}
U_1 &= \frac{3Q_{11} + 3Q_{22} + 2Q_{12} + 4Q_{66}}{8} \\
U_2 &= \frac{Q_{11} - Q_{22}}{2} \\
U_3 &= \frac{Q_{11} + Q_{22} - 2Q_{12} - 4Q_{66}}{8} \\
U_4 &= \frac{Q_{11} + Q_{22} + 6Q_{12} - 4Q_{66}}{8} \\
U_5 &= \frac{Q_{11} + Q_{22} - 2Q_{12} + 4Q_{66}}{8}
\end{aligned}
\tag{13.1-85}
$$

由方程（13.1-84）可知，当简单层板绕 z 轴（垂直于简单层板）旋转时，$\overline{Q}_{11}$、$\overline{Q}_{12}$、$\overline{Q}_{22}$ 和 $\overline{Q}_{66}$ 表达式右面的第一项是不变的。简单层板不变量的概念在层合板设计中是非常有用的。下面以方程（13.1-84）中 $\overline{Q}_{11}$ 的表达式为例，说明 $\overline{Q}_{11}$ 是如何构成的。可以用图 13.1-11 所示的图解形式分解它的各部分。由图 13.1-11 中可以看到，$\overline{Q}_{11}$ 是由常数 U_1，加上一个 θ 的低频变量，再加上 θ 的另一个较高频率变量决定的。这样，在设计中，U_1 是简单层板刚度的有效度量，它不受纤维方向的影响。不变量的概念在研究层合板时是有用的，层合板就是由各不相同方向的简单层板制成的，以得到一定的刚度。然而，这样的材料及结构设计是以牺牲其他方向的刚度来得到某一方向的刚度。

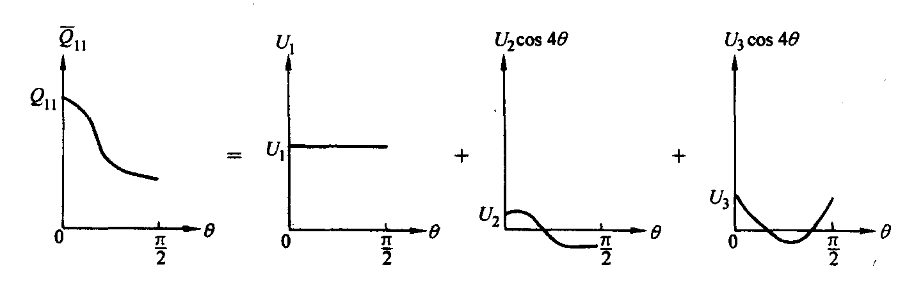


图 13.1-11　把 $\overline{Q}_{11}$ 分解为各组分

编写：杜善义（哈尔滨工业大学）
梁　军（哈尔滨工业大学）

第2章　复合材料力学问题基本解法

1　基本方程和边界条件

在上一章中，我们讨论了材料的本构关系，并且知道材料的本构关系与材料的属性有关，不同的材料对应不同形式的本构关系。在这一节中，我们将给出一般弹性介质的基本方程和边界条件。描述材料变形的几何方程、控制材料受力的平衡方程和边界条件与材料的本构关系共同构成了描述弹性问题的封闭系统。这样，我们就可以采用不同的方法和理论对弹性问题的弹性场进行求解。

几何方程：

在本书中，我们将讨论的问题限定为小变形情况。在这种情况下，介质内部的几何方程，即应变－位移关系为

$$\epsilon_{ij}=\frac{1}{2}(u_{i,j}+u_{j,i}) \tag{13.2-1}$$

式中，ϵ_{ij}和u_i分别为应变张量分量和位移向量分量，下标“，i”表示对独立坐标 x_i 取偏导数。

平衡方程：

根据微元体的平衡条件可以得出平衡方程

$$\sigma_{ij,j}+f_i=0 \tag{13.2-2}$$

式中，σ_{ij}和f_i 分别为应力张量分量和体力矢量分量。方程(13.2-2) 称为三维弹性体的平衡微分方程，简称平衡方程。对于弹性动力学问题，根据达朗贝尔原理，把惯性力当作体积力，可由上述平衡方程直接导出运动微分方程

$$\sigma_{ij,j}+f_i=\rho\ddot{U}_i \tag{13.2-3}$$

式中，$\ddot{U}_i$ 表示位移分量 u_i 对时间的二次导数。

相容方程：

从几何上讲，若某一初始连续的物体按给定的应变状态变形时，能始终保持连续，既不开裂，又不重叠，则所给的应变是协调的，否则是不协调的。对于单值连续的位移场，位移分量对坐标的偏导数应与求导顺序无关，由此可以导出应变分量的协调条件，也即相容方程为

$$\epsilon_{ij,kl}+\epsilon_{kl,ij}-\epsilon_{ik,jl}-\epsilon_{jl,ik}=0 \tag{13.2-4}$$

边界条件：

对于一般的弹性力学问题，边界条件分为位移边界条件和力的边界条件两种。在力边界条件 S_σ 上相应的边界条件为

$$\sigma_{ij}n_j=T_i \tag{13.2-5}$$

式中，T_i 为已知的外部作用力；n_j 为边界上外法线的方向余弦。在位移边界 S_u 上相应的边界条件为

$$u_i=\bar{u}_i \tag{13.2-6}$$

式中，$\bar{u}_i$ 为给定的位移。

2　Green 函数法

复合材料一般是由纤维或颗粒增强（韧）的。增强（韧）物的弹性性能和几何形状对于复合材料的失效破坏具有显著的影响。因此，研究复合材料内部弹性场的分布对进一步搞清材料在外载作用下的力学行为以及材料的研制和设计具有十分重要的意义。为了使研究工作更具有一般性，这里引入夹杂的概念，它可以指纤维、颗粒、晶须、裂纹、孔洞等。这样，一般的复合材料就可以称为含夹杂非均匀介质。

在这一节，我们将研究工作限定为静态问题。实际上，采用 Green 函数法求解弹性动态问题的思路完全相似。对于三维弹性静态问题，将几何方程式（13.2-1）代入控制方程式（13.2-2）中可得应力－应变本构关系式

$$(C_{ijkl}(x)u_{k,l})_{,j}=-f_i \tag{13.2-7}$$

式中，C_{ijkl}（x）为含夹杂非均匀介质的弹性模量，u_k 和f_i 分别为位移分量和体积力分量。很显然，当 C_{ijkl}（x）是常数时，式（13.2-7）就是以位移形式表示的均匀介质的平衡方程。然而，对于含夹杂非均匀体，C_{ijkl}（x）是一个分片连续的函数，并且可分解为

$$C_{ijkl}(x)=C^0_{ijkl}+C^l_{ijkl}(x) \tag{13.2-8}$$

式中，C^0_{ijkl}为基体的弹性模量，而 C^l_{ijkl}（x）为相对于基体的扰动弹性模量，即增强（韧）相与基体弹性模量之差。

将方程（13.2-8）代入方程（13.2-7）中可得

$$C^0_{ijkl}u_{k,lj}=-f_i-(C^l_{ijkl}(x)u_{k,l})_{,j} \tag{13.2-9}$$

严格来说，对于一个有限的非均匀体，式（13.2-8）的偏微分方程是无法求得解析解的。因此，下面仅在一些近似假定下求解式（13.2-8）。当夹杂远小于非均匀体时，可将非均匀体看作为无限大体，而此时材料内部的弹性场分布具有足够的精度。据此，我们将无限均匀体 C^0_{ijkl}的 Green 函数 G^0_{ij}（$x-x'$）作用到式（13.2-8）的两边，可以得到关于位移场的积分方程为

$$\begin{aligned}u_i(x)&=\int_V G^0_{ip}(x-x')C^1_{pqkl}(x')u_{k,l}(x')_{,q}\mathrm{d}x'+u^0_i(x)\\&=\int_V G^0_{ip,q}(x-x')C^1_{pqkl}(x')u_{k,l}(x')\mathrm{d}x'+u^0_i(x)\end{aligned} \tag{13.2-10}$$

式中，

$$u^0_i(x)=\int_V G^0_{ij}(x-x')f_j(x')\mathrm{d}x' \tag{13.2-11}$$

是外载作用到均匀介质 C^0_{ij}上所产生的位移场。

在方程（13.2-10）中，由于四阶张量具 C^1_{ijkl}（x）有弹性模量的对称性，因而通过对方程（13.2-10）微分，整理后可得

$$\epsilon_{ij}(x)+\int_V K^0_{ijkl}(x-x')C^1_{klpq}(x')\epsilon_{pq}(x')\mathrm{d}x'=\epsilon^0_{ij}(x) \tag{13.2-12}$$

式中，ϵ^0_{ij}（x）是对应于位移场 u^0_i（x）的应变场，而

$$K^0_{ijkl}(x-x')=-\frac{\partial}{\partial x_i}G^0_{jk}(x-x')\frac{\partial}{\partial x'_l} \tag{13.2-13}$$

是无限均匀介质中对应于应变场的 Green 函数。

实际上，式（13.2-12）是第二类 Fredholm 积分方程。一般情况下，只能采用近似的方法对其进行求解，但当$K^0_{ijkl}(x-x')G^1_{klpq}(x')$的范数小于 1 时，也可采用叠代法求解，因为此时的级数展开是收敛的。

对于弹性柔度张量$B_{ijkl}(x)$，同样存在如下的分解

$$B_{ijkl}(x)=B^0_{ijkl}+B^1_{ijkl}(x) \tag{13.2-14}$$

式中，B^0_{ijkl}为基体的弹性模量，而$B^1_{ijkl}(x)$为相对于基体的扰动弹性模量，即增强（韧）相与基体弹性模量之差。

由于$B_{ijkl}(x)G_{klpq}(x)=I_{ijpq}$（四阶单位张量）和$B^0_{ijkl}C^0_{klpq}=I_{ijpq}$，从而不难推得

$$C^1_{ijkl}(x)=-C^0_{ijpq}B^1_{pqmn}(x)C_{mnkl}(x) \tag{13.2-15}$$

将此式及本构关系$\epsilon_{ij}(x)=B_{ijkl}(x)\sigma_{kl}(x)$和 $\epsilon^0_{ij}(x)=B^0_{ijkl}\sigma^0_{kl}(x)$一并代入式（13.2-12）中可得

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

$$\sigma_{ij}(x) + \int_V S^0_{ijkl}(x - x')B^1_{klpq}(x')\sigma_{pq}(x')\mathrm{d}x' = \sigma^0_{ij}(x) \tag{13.2-16}$$

式中，$S^0_{ijkl}(x) = C^0_{ijkl}\delta(x) - C^0_{ijmn}K^0_{mnpq}(x)C^0_{pqkl}$为对应于应力场的 Green 函数，而$\delta(x)$是 Dirac－δ 函数。至此，方程（13.2-10）、方程（13.2-12）和方程（13.2-16）分别给出了含夹杂非均匀体的位移场、应变场和应力场。

在研究含多夹杂问题时，式（13.2-8）中的$C^1_{ijkl}(x)$和式（13.2-14）中的$B^1_{ijkl}(x)$可分别表示为

$$C^1_{ijkl}(x) = \sum_{p=1}^{N} C^{1p}_{ijkl}V_p(x) \tag{13.2-17}$$

$$B^1_{ijkl}(x) = \sum_{p=1}^{N} B^{1p}_{ijkl}V_p(x) \tag{13.2-18}$$

式中，$V_p(x)$表示第 p 个夹杂的区域特征函数，N 表示夹杂的数目，而 C^{1p}_{ijkl} 和 B^{1p}_{ijkl} 在 p 个夹杂内为常数。这样，方程（13.2-10）、方程（13.2-12）和方程（13.2-16）可进一步写为

$$\begin{aligned} u_i(x) &= u^0_i(x) + \sum_{r=1}^{N}\int_V G^0_{ip,q}(x - x')C^{1r}_{pqkl}u_{k,l}(x')V_r(x')\mathrm{d}x' \\ \varepsilon_{ij}(x) &= \varepsilon^0_{ij}(x) - \sum_{r=1}^{N}\int_V K^0_{ijkl}(x - x')C^{1r}_{klpq}\varepsilon_{pq}(x')V_r(x')\mathrm{d}x' \\ \sigma_{ij}(x) &= \sigma^0_{ij}(x) - \sum_{r=1}^{N}\int_V S^0_{ijkl}(x - x')B^{1r}_{klpq}\sigma_{pq}(x')V_r(x')\mathrm{d}x' \end{aligned} \tag{13.2-19}$$

方程（13.2-19）给出了含夹杂非均匀介质弹性场的表达式。对于实际的含夹杂复合材料，按式（13.2-19）计算其弹性场较为困难，但式（13.2-19）可用于分析特殊情况下材料内部的弹性场形态。

3 Eshelby 等效夹杂法

对于纤维、晶须、颗粒增强（韧）复合材料，增强（韧）相通常可以用椭球夹杂来模拟。为了对复合材料内部弹性场进行求解，下面首先研究含单椭球夹杂无限均匀介质内部的弹性场。

Eshelby 在研究含单椭球夹杂无限弹性介质的弹性场时提出了著名的夹杂等效性原理，即等效夹杂原理。其具体做法可分为三步：①将夹杂从基体中取出并允许其自由变形；②在夹杂表面施加适当面力（可通过自由变形求得）使其恢复原来的形状和体积。然后，将夹杂放入空洞中，并与基体连接；③释放夹杂表面力，而夹杂对基体的作用力恰好是夹杂表面的面力，但符号相反。这样，等效夹杂理论就将夹杂对弹性场的影响转换为面力问题了。采用这一做法，Eshelby 得到了一个重要的结果，即含单椭球夹杂无限弹性介质受无穷远处的均匀载荷作用时，椭球夹杂内的应变场为常数。

考虑一具有弹性模量 C^0_{ijkl} 的无限均匀介质，无限均匀介质内含一椭球夹杂 Ω，夹杂的弹性模量由 C_{ijkl} 表示。下面将研究外载荷作用下夹杂所引起的应力场扰动。当无限均匀介质 C^0_{ijkl} 受无穷远处的应变场$\varepsilon^0_{ij} = (u^0_{i,j} + u^0_{j,i})/2$ 作用时，由于夹杂的存在，介质内部将产生一个扰动场。这时，含单夹杂无限非均匀介质的应力场和应变场分别为 $\sigma^0_{ij} + \sigma_{ij}$ 和 $\varepsilon^0_{ij} + \varepsilon_{ij}$。根据 Eshelby 的等效夹杂理论，含单椭球夹杂无限均匀介质的弹性场问题可以等效地转化为具有常本征应变场 ε^*_{ij}，且与基体弹性模量相同的椭球夹杂问题，即有如下关系式

$$\sigma^0_{ij} + \sigma_{ij} = C_{ijkl}(\varepsilon^0_{kl} + \varepsilon_{kl}) = C^0_{ijkl}(\varepsilon^0_{kl} + \varepsilon_{kl} - \varepsilon^*_{kl}) \quad 在\ \Omega\ 内 \tag{13.2-20}$$

$$\sigma^0_{ij} + \sigma_{ij} = C^0_{ijkl}\ (\varepsilon^0_{kl} + \varepsilon_{kl}) \quad 在\ \Omega\ 外 \tag{13.2-21}$$

式中，夹杂内的扰动应变场 ε_{ij} 和本征应变场 ε^*_{ij} 通过下式联系

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl}\varepsilon^*_{kl} \tag{13.2-22}$$

这样，根据 Mura 的本征应变理论，可以给出含单椭球夹杂无限均匀介质的弹性场问题。考虑含单椭球无限均匀各向同性介质，且椭球的方程为

$$\frac{x_1^2}{a_1^2} + \frac{x_2^2}{a_2^2} + \frac{x_3^2}{a_3^2} = 1 \tag{13.2-23}$$

式中，a_1、a_2 和 a_3 分别为椭球的主半轴。

当夹杂与基体的弹性常数相同，且夹杂内的本征应变为常数时，Mura 给出了非均匀体的弹性场为

$$u_i(x) = -C_{jlmn}\varepsilon^*_{mn}\int_\Omega G_{ij,l}(x - x')\mathrm{d}x' \tag{13.2-24}$$

$$\varepsilon_{ij}(x) = -\frac{1}{2}C_{klmn}\varepsilon^*_{mn}\int_\Omega\{G_{ik,lj}(x - x') + G_{jk,li}(x - x')\}\mathrm{d}x' \tag{13.2-25}$$

$$\sigma_{ij}(x) = -C_{ijkl}\left\{C_{pqmn}\varepsilon^*_{mn}\int_\Omega G_{kp,ql}(x - x')\mathrm{d}x' + \varepsilon^*_{kl}\right\} \tag{13.2-26}$$

式中，$u_i(x)$、$\varepsilon_{ij}(x)$和 $\sigma_{ij}(x)$分别为非均匀体的位移场、应变场和应力场，C_{ijkl} 为材料的弹性模量，而 $G_{ij}(x)$为对应于位移场的 Green 函数。可以证明，当 Ω 为椭球区域，且变量 x 位于 Ω 内时，式（13.2-25）右面的积分为常数。这与式（13.2-22）给出的结果是一致的。当变量 x 位于 Ω 外时，式（13.2-25）可以形式地写为

$$\varepsilon_{ij}(x) = D_{ijkl}(x)\varepsilon^*_{kl} \tag{13.2-27}$$

式中，$D_{ijkl}(x)$为夹杂内外的 Eshelby 张量。下面，我们就对这两种情况给出相应的 Eshelby 张量和弹性场。

3.1 夹杂内的 Eshelby 张量和弹性场

夹杂内的 Eshelby 张量 S_{ijkl} 依赖于 I_i 和 I_{ij} 两个张量。因此，我们首先给出这两个张量的表达式

$$\begin{aligned} I_1 &= 2\pi a_1 a_2 a_3\int_0^\infty \frac{\mathrm{d}S}{(a_1^2 + S)\Delta(S)} \\ I_{11} &= 2\pi a_1 a_2 a_3\int_0^\infty \frac{\mathrm{d}S}{(a_1^2 + S)^2\Delta(S)} \\ I_{12} &= 2\pi a_1 a_2 a_3\int_0^\infty \frac{\mathrm{d}S}{(a_1^2 + S)(a_2^2 + S)\Delta(S)} \end{aligned} \tag{13.2-28}$$

式中，$\Delta(S) = \sqrt{(a_1^2 + S)(a_2^2 + S)(a_3^2 + S)}$。对于 I_i 和 $I_{ij}(i, j = 1,2,3)$的其他分量，只要在式（13.2-28）中将序列（1，2，3）和(a_1, a_2, a_3)同时置换就可以求得。

根据这一结果及式（13.2-22）和式（13.2-25）两式，Mura 给出了 S_{ijkl} 的部分分量为

$$\begin{aligned} S_{1111} &= \frac{3}{8\pi(1-\nu)}a_1^2 I_{11} + \frac{1-2\nu}{8\pi(1-\nu)}I_1 \\ S_{1122} &= \frac{1}{8\pi(1-\nu)}a_2^2 I_{12} - \frac{1-2\nu}{8\pi(1-\nu)}I_1 \\ S_{1133} &= \frac{1}{8\pi(1-\nu)}a_3^2 I_{13} - \frac{1-2\nu}{8\pi(1-\nu)}I_1 \\ S_{1212} &= \frac{a_1^2 + a_2^2}{16\pi(1-\nu)}I_{12} + \frac{1-2\nu}{16\pi(1-\nu)}(I_1 + I_2) \\ S_{ijkl} &= S_{jikl} = S_{ijlk} \end{aligned} \tag{13.2-29}$$

式中，ν 为材料的泊松比。对于 S_{ijkl} 的其他分量，所有非零量均可以通过式（13.2-29）和下标（1，2，3）的交换得到。然而，不能通过交换得到的量皆为零，如 $S_{1112} = S_{1223} = S_{1232} = 0$。

这样，我们就可根据式（13.2-22）和本构关系求得夹杂内的应变场和应力场。对于应力场，Mura 给出了部分分量的表达式为

$$\frac{\sigma_{11}}{2\mu} = \left\{\frac{a_1^2}{8\pi(1-\nu)}\left[\frac{1-\nu}{1-2\nu}3I_{11} + \frac{\nu}{1-2\nu}(I_{21} + I_{31})\right] + \frac{1-2\nu}{8\pi(1-\nu)}\left[\frac{1-\nu}{1-2\nu}I_1 - \frac{\nu}{1-2\nu}(I_2 + I_3)\right] - \frac{1-\nu}{1-2\nu}\right\}\varepsilon^*_{11} +$$

$$\left\{\frac{a_2^2}{8\pi(1-\nu)}\left[\frac{1-\nu}{1-2\nu}I_{12}+\frac{\nu}{1-2\nu}(3I_{22}+I_{32})\right]-\frac{1-2\nu}{8\pi(1-\nu)}\left[\frac{1-\nu}{1-2\nu}I_1-\frac{\nu}{1-2\nu}(I_2-I_3)\right]-\frac{\nu}{1-2\nu}\right\}\varepsilon_{22}^*+\left\{\frac{a_3^2}{8\pi(1-\nu)}\left[\frac{1-\nu}{1-2\nu}I_{13}+\frac{\nu}{1-2\nu}(3I_{33}+I_{23})\right]-\frac{1-2\nu}{8\pi(1-\nu)}\left[\frac{1-\nu}{1-2\nu}I_1-\frac{\nu}{1-2\nu}(I_3-I_2)\right]-\frac{\nu}{1-2\nu}\right\}\varepsilon_{33}^*$$

$$\frac{\sigma_{12}}{2\mu}=\left[\frac{a_1^2+a_2^2}{8\pi(1-\nu)}I_{12}+\frac{1-2\nu}{8\pi(1-\nu)}(I_1+I_2)-1\right]\varepsilon_{12}^* \tag{13.2-30}$$

式中，μ 是材料的剪切模量。对于其他应力分量，同样可通过下标（1，2，3）的交换得到。需要说明的是，由于 S_{ijkl} 是不依赖于坐标变量的常数，因而夹杂内的应变场和应力场也是常量。

3.2　夹杂外的 Eshelby 张量和弹性场

对于 $D_{ijkl}(x)$，Mura 给出了 $D_{ijkl}(x)$ 与 $\Psi(x)$ 和 $\varphi(x)$ 的关系式为

$$8\pi(1-\nu)D_{ijkl}(x)=\Psi_{,klij}(x)-2\nu\delta_{kl}\varphi_{,ij}(x)-(1-\nu)[\varphi_{,kj}(x)\delta_{il}+\varphi_{,ki}(x)\delta_{jl}+\varphi_{,lj}(x)\delta_{ik}+\varphi_{,li}(x)\delta_{jk}] \tag{13.2-31}$$

其中

$$\Psi(x)=\int_\Omega|x-x'|\,\mathrm{d}x' \tag{13.2-32}$$

$$\varphi(x)=\int_\Omega\frac{1}{|x-x'|}\mathrm{d}x' \tag{13.2-33}$$

在式（13.2-32）和式（13.2-33）中，$|x-x'|=[(x_i-x'_i)(x_i-x'_i)]^{1/2}$，而 Ω 是椭球的区域。针对这两个积分，Ferrers 和 Dyson 给出了 $\Psi(x)$ 和 $\varphi(x)$ 的表达式为

$$\varphi(x)=\frac{1}{2}[I(\lambda)-x_nx_nI_N(\lambda)] \tag{13.2-34}$$

$$\Psi_{,i}(x)=\frac{1}{2}x_i\{I(\lambda)-x_nx_nI_N(\lambda)-a_I^2[I_I(\lambda)-x_nx_nI_{IN}(\lambda)]\} \tag{13.2-35}$$

式中

$$I(\lambda)=2\pi a_1a_2a_3\int_\lambda^\infty\frac{\mathrm{d}S}{\Delta(S)}$$

$$I_i(\lambda)=2\pi a_1a_2a_3\int_\lambda^\infty\frac{\mathrm{d}S}{(a_i^2+S)\Delta(S)} \tag{13.2-36}$$

$$I_{ij}(\lambda)=2\pi a_1a_2a_3\int_\lambda^\infty\frac{\mathrm{d}S}{(a_i^2+S)(a_j^2+S)\Delta(S)}$$

在这里，λ 是方程

$$\frac{x_1^2}{a_1^2+\lambda}+\frac{x_2^2}{a_2^2+\lambda}+\frac{x_3^2}{a_3^2+\lambda}=1 \tag{13.2-37}$$

的最大正根。另外，需要说明的是，在式（13.2-34）和式（13.2-35）两式中相同的小写字母下标按求和约定求和，而相应的大写字母下标取与小写字母相同的值。

将式（13.2-34）和式（13.2-35）两式代入式（13.2-31）中可得

$$\begin{aligned}8\pi(1-\nu)D_{ijkl}(x)=&8\pi(1-\nu)S_{ijkl}(\lambda)+2\nu\delta_{kl}x_iI_{I,j}(\lambda)+(1-\nu)\\&[\delta_{il}x_kI_{K,j}(\lambda)+\delta_{jl}x_kI_{K,i}(\lambda)+\delta_{ik}x_lI_{L,j}(\lambda)\\&+\delta_{jk}x_lI_{L,i}(\lambda)]-\delta_{ij}x_k[I_K(\lambda)-a_I^2I_{KI}(\lambda)]_{,l}\\&-(\delta_{ik}x_j+\delta_{jk}x_i)[I_J(\lambda)-a_I^2I_{IJ}(\lambda)]_{,l}\\&-(\delta_{il}x_j+\delta_{jl}x_i)[I_J(\lambda)-a_I^2I_{IJ}(\lambda)]_{,k}\\&-x_ix_j[I_J(\lambda)-a_I^2I_{IJ}(\lambda)]_{,kl}\end{aligned} \tag{13.2-38}$$

其中

$$\begin{aligned}8\pi(1-\nu)S_{ijkl}(\lambda)=&\delta_{ij}\delta_{kl}[2\nu I_I(\lambda)-I_K(\lambda)+a_I^2I_{KI}(\lambda)]\\&+(\delta_{ik}\delta_{jl}+\delta_{jk}\delta_{il})\cdot\{a_I^2I_{I,J}(\lambda)-I_J(\lambda)\\&+(1-\nu)[I_K(\lambda)+I_L(\lambda)]\}\end{aligned} \tag{13.2-39}$$

这样，我们就求得了 $D_{ijkl}(x)$。显然，$D_{ijkl}(x)$ 是依赖于坐标 x_i 的。对于夹杂外的应变场和应力场，同样可根据式（13.2-27）和本构关系求得。鉴于公式的复杂性，这里就不给出它们的具体表达式了。

4　微分算子法

纤维或颗粒增强（韧）复合材料常常表现为宏观均匀、正交各向异性的。为此，本节将针对均匀、正交各向异性介质，给出一般情况下弹性场的解。当介质内部的体力为零时，其平衡方程为

$$\sigma_{ij,j}=c_{ijkl}u_{k,lj}=0 \tag{13.2-40}$$

将正交各向异性材料的本构方程代入上式中可得

$$\begin{aligned}&u_{1111}u_{1,11}+c_{1122}u_{2,21}+c_{1133}u_{3,31}+c_{1212}(u_{1,22}+u_{2,12})+c_{1313}(u_{1,33}+u_{3,13})=0\\&c_{1212}(u_{1,21}+u_{2,11})+c_{2211}u_{1,12}+c_{2222}u_{2,22}+c_{2233}u_{3,32}+c_{2323}(u_{2,33}+u_{3,23})=0\\&c_{1313}(u_{1,31}+u_{3,11})+c_{2323}(u_{2,32}+u_{3,22})+c_{3311}u_{1,13}+c_{3322}u_{2,23}+c_{3333}u_{3,33}=0\end{aligned} \tag{13.2-41}$$

方程（13.2-41）可以进一步写为

$$\begin{bmatrix}\nabla_{11}&\nabla_{12}&\nabla_{13}\\\nabla_{21}&\nabla_{22}&\nabla_{23}\\\nabla_{31}&\nabla_{32}&\nabla_{33}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}u_1\\u_2\\u_3\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\0\\0\end{bmatrix} \tag{13.2-42}$$

式中，微分算子 ∇_{ij} 为

$$\begin{aligned}&\nabla_{11}=c_{1111}\frac{\partial^2}{\partial x_1^2}+c_{1212}\frac{\partial^2}{\partial x_2^2}+c_{1313}\frac{\partial^2}{\partial x_3^2}\\&\nabla_{12}=\nabla_{12}=(c_{1122}+c_{1212})\frac{\partial^2}{\partial x_1\partial x_2}\\&\nabla_{13}=\nabla_{31}=(c_{1133}+c_{1313})=\frac{\partial^2}{\partial x_1\partial x_3}\\&\nabla_{22}=c_{1212}\frac{\partial^2}{\partial x_1^2}+c_{2222}\frac{\partial^2}{\partial x_2^2}+c_{2323}\frac{\partial^2}{\partial x_3^2}\\&\nabla_{23}=\nabla_{32}=(c_{2233}+c_{2323})\frac{\partial^2}{\partial x_2\partial x_3}\\&\nabla_{33}=c_{1313}\frac{\partial^2}{\partial x_1^2}+c_{2323}\frac{\partial^2}{\partial x_2^2}+c_{3333}\frac{\partial^2}{\partial x_3^2}\end{aligned} \tag{13.2-43}$$

为了求解方程（13.2-42），我们引入函数 $f(x_1,x_2,x_3)$，使其满足如下的偏微分方程

$$\begin{vmatrix}\nabla_{11}&\nabla_{12}&\nabla_{13}\\\nabla_{21}&\nabla_{22}&\nabla_{23}\\\nabla_{31}&\nabla_{32}&\nabla_{33}\end{vmatrix}f(x_1,x_2,x_3)=0 \tag{13.2-44}$$

这样，当位移分量取如下形式时

$$\begin{aligned}&u_1=\begin{vmatrix}\nabla_{22}&\nabla_{23}\\\nabla_{32}&\nabla_{33}\end{vmatrix}f(x_1,x_2,x_3)\\&u_2=-\begin{vmatrix}\nabla_{21}&\nabla_{23}\\\nabla_{31}&\nabla_{33}\end{vmatrix}f(x_1,x_2,x_3)\\&u_3=\begin{vmatrix}\nabla_{21}&\nabla_{22}\\\nabla_{31}&\nabla_{32}\end{vmatrix}f(x_1,x_2,x_3)\end{aligned} \tag{13.2-45}$$

根据几何方程和本构关系，我们就可以给出三维正交各向异性材料应变场和应力场的一般形式解。根据问题的边界条件，我们可以确定一般解中待定的系数。

5　Stroh 法

对于二维各向异性广义平面问题，下面将根据 Eshelby，Read 和 Shockley、Stroh 及 Bullough 和 Bilby 的研究工作给出相应的 Green 函数-基本解。对于二维广义平面问题，Green 函数定义为：当在点 x' 作用一个平行于 x_3 轴的线力 F_j 时，在点 x 处的位移场 $u_i(x)$。由弹性理论知，以位移场 $u_i(x)$ 表示的平衡方程为

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

$$c_{i\beta ka}u_{k,\alpha\beta}=0 \quad i,k=1,2,3;\alpha,\beta=1,2 \tag{13.2-46}$$

除在点 x'外上述方程恒成立。方程（13.2-46）的解可以由变量 x_1 和 x_2 的线性组合的任意函数给出。它们可以表示为

$$u_k = A_k f(z) \tag{13.2-47}$$

式中

$$z = x_1 + px_2 \tag{13.2-48}$$

将方程（13.2-47）代入式（13.2-46）中，我们有

$$[c_{i1k1} + p(c_{i1k2} + c_{i2k1}) + p^2 c_{i2k2}]A_k = 0 \tag{13.2-49}$$

对于矢量 A_k，存在非零解的条件是方程（13.2-49）中矩阵的行列式为零。这样，我们有

$$|c_{i1k1} + p(c_{i1k2} + c_{i2k1}) + p^2 c_{i2k2}| = 0 \tag{13.2-50}$$

方程（13.2-50）是关于 p 的一元六次多项式。它的复根是以共轭的形式出现的。对于给定的根 $p_{(l)}$，矢量 A_k 的相应值可以由方程（13.2-49）中解得。然而，位移场必须是实的，这就要求共轭解的虚部为零。设 $p_{(1)}$、$p_{(2)}$ 和 $p_{(3)}$ 是方程（13.2-50）的三个根，且它们中的任意两个不是共轭的。这样，位移场可以表示为

$$u_k = \mathrm{Re}\left\{\sum_{l=1}^{3} A_{(l)k} f_{(l)}[z_{(l)}]\right\} \tag{13.2-51}$$

式中，$z_{(l)} = x_1 + p_{(l)}x_2$，而 Re 表示括号内函数的实部。

由几何方程和本构关系，我们可以得到相应的应力场为

$$\sigma_{ij} = \mathrm{Re}\left\{\sum_{l=1}^{3}[c_{ijk1} + p_{(l)}c_{ijk2}]A_{(l)k}f'_{(l)}[z_{(l)}]\right\} \tag{13.2-52}$$

如果$f_{(l)}[z_{(l)}]$不是一个单值函数，那么奇异线表示一个 Volterra 型位错。另一方面，如果$f_{(l)}[z_{(l)}]$是一个单值函数，但是在奇异线周围的合力是非零的，那么奇异线表示单位长度的线力 F_i。这时，得到 Green 函数的必要条件为

$$\int_c \sigma_{ij}n_j \mathrm{d}s = F_i \tag{13.2-53}$$

和

$$\int_c u_k \mathrm{d}s = 0 \tag{13.2-54}$$

式中，c 是一个围绕点 x'的封闭曲线，而 n_j 是垂直于曲线 c 的单位矢量。方程（13.2-53）可以表示为

$$-\int_c \mathrm{d}\Psi_i = F_i \tag{13.2-55}$$

式中，Ψ_i 被定义为

$$\sigma_{i1} = -\frac{\partial \Psi_i}{\partial x_2},\quad \sigma_{i2} = \frac{\partial \Psi_i}{\partial x_1} \tag{13.2-56}$$

由方程（13.2-52）和方程（13.2-56），我们有

$$\Psi_i = \mathrm{Re}\left\{\sum_{l=1}^{3}[c_{i2k1} + p_{(l)}c_{i2k2}]A_{(l)k}f_{(l)}[z_{(l)}]\right\} \tag{13.2-57}$$

Eshelby，Read 和 Shockley 给出了下面的表达式

$$f_{(l)}[z_{(l)}] = \frac{1}{\pm 2\pi i}D_{(l)}\log[z_{(l)} - z'_{(l)}] \tag{13.2-58}$$

式中，$2\pi i$ 前的符号取与$p_{(l)}$虚部相同的符号，而

$$z'_{(l)} = x'_1 + p_{(l)}x'_2 \tag{13.2-59}$$

这时，式（13.2-55）和式（13.2-54）变为

$$\mathrm{Re}\left\{\sum_{l=1}^{3}[c_{i2k1} + p_{(l)}c_{i2k2}]A_{(l)k}D_{(l)}\right\} = F_i \tag{13.2-60}$$

和

$$\mathrm{Re}\left\{\sum_{l=1}^{3}A_{(l)k}D_{(l)}\right\} = 0 \tag{13.2-61}$$

方程（13.2-60）和方程（13.2-61）给出了确定 6 个未知量 $D_{(l)}$的 6 个线性方程。

Stroh 详细研究系数$A_{(l)k}$的特性。$D_{(l)}$总是可以为 F_i 的线性组合

$$D_{(l)} = d_{(l)m}F_m \tag{13.2-62}$$

下面，我们定义一个复变量 $X = x_1 + ix_2$（共轭为 $\overline{X} = x_1 - ix_2$）。这样，我们有

$$z_{(l)} = \frac{1}{2}[X + \overline{X} - ip_{(l)}X + ip_{(l)}\overline{X}] \tag{13.2-63}$$

相应的位移场为

$$u_k(x) = \mathrm{Re}\left\{\sum_{l=1}^{3}A_{(l)k}\frac{d_{(l)m}F_m}{\pm 2\pi i}\log\frac{1}{2}[(X + \overline{X} - ip_{(l)}X + ip_{(l)}\overline{X}) - (X' + \overline{X'} - ip_{(l)}X' + ip_{(l)}\overline{X'})]\right\} \tag{13.2-64}$$

最后，由方程（13.2-64），可以得到 Green 函数的表达式为

$$G_{km}(x - x') = \mathrm{Re}\left\{\sum_{l=1}^{3}A_{(l)k}\frac{d_{(l)m}}{\pm 2\pi i}\log\frac{1}{2}[(X + \overline{X} - ip_{(l)}X + ip_{(l)}\overline{X}) - (X' + \overline{X'} - ip_{(l)}X' + ip_{(l)}\overline{X'})]\right\} \tag{13.2-65}$$

6 数值方法

对于绝大多数工程实际问题，人们很难从解析的角度来分析和研究材料的力学响应问题，有时不得不借助于各种数值模拟技术。目前，用于求解一般连续介质力学响应的数值方法有许多种，如有限元法、边界元法、无单元法等。下面将针对上述研究方法进行介绍。

6.1 有限元法

有限元法目前已被广泛地应用于工程实际中，其应用领域已不仅仅局限于力学，如电磁场分析、模拟晶体生长等。有限元法最初是由力学工作者提出来的，它是基于变分原理的近似解法发展起来的。

有限元法就是将连续体分成有限数量的单元，而将连续体看作是这些单元的集合体。用有限元法求解问题时，不管采用什么样的具体方法，分析什么样的具体问题，其步骤大致是类似的。下面以位移法为例来说明有限元法的求解步骤：

1）求解区域或结构的离散化。就是将连续的微分方程近似地化为离散的代数方程组。在有限元法中，是通过区域离散化实现的。因此，有限元法第一步是将求解区域用点、线或面划分为有限数目的单元。在平面和轴对称问题中通常采用三角形或任意四边形单元，在三维问题中，则采用四面体、五面体或六面体单元。

2）位移模式选择。单元的位移模式又称位移函数，是表示单元内任意点随位置变化的函数式，有时叫做位移插值函数。

3）单元刚度矩阵的推导。选定单元类型和位移模式以后，单元的形态已完全确定。这样，就可以用变分原理来建立单元方程。在位移法中应用的是最小势能原理，建立的是单元刚度方程。它实际上是单元中各节点的平衡方程，联系单元节点位移与节点力的矩阵称为单元刚度矩阵，即

$$[k]^e\{u\}^e = \{f\}^e \tag{13.2-66}$$

式中，上标 e 表示单元编号，$\{u\}^e$ 和$\{f\}^e$ 代表单元的节点位移列阵和节点列阵，$[k]^e$ 称为单元刚度矩阵。单元刚度矩阵取决于单元的形态和材料性质。

4）单元刚度矩阵的组装。将各单元的刚度矩阵进行集合，以形成总体刚度矩阵。进行单元刚度矩阵组装时，相邻单元在共同节点处具有相同的位移。集合过程包括单元刚度矩阵集合成总刚度矩阵，单元节点力列阵集合成总的节点载荷列阵。集合的方法就是根据单元和节点的编号采取依次按号就位的办法。

有限元总体方程在形式上与单元刚度方程相似，但规模

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

大得多，因为它包含所有的节点，即

$$[K]\{u\}=\{F\} \tag{13.2-67}$$

式中，$\{u\}$ 为总的节点位移列阵；$\{F\}$ 为总节点载荷列阵，此时面力载荷、体力载荷和集中力均已移置到相关的节点上，成为等效节点力；$[K]$ 为总刚度矩阵。

5）位移边界条件的施加。

6）求解方程（13.2-67），确定节点位移。

7）有单元的节点位移计算单元的应变和应力场。

6.2　边界元法

边界元法是继有限元法之后，在 20 世纪 70 年代发展起来的一种求解边值问题的数值方法。固体力学及许多其他学科的问题都可归结为求边值问题，即在区域内满足偏微分方程，在边界上满足边界条件。边界元法实际上通过解的叠加来近似满足问题的边界条件。具体做法是，在边界上划分单元，在每个单元内用节点的边界值代替边界点的边界值，然后用有限个解的叠加来满足这些节点上的边界条件，并据此求出解中的待定量。这样，区域内各点的近似解也由这些已确定的解叠加而得。这就是边界元的基本思想，在其构成中有如下三个基本要素。

1）解的特性及选用　问题的基本解有时也成为 Green 函数，目前已有许多弹性力学问题的基本解被确定。例如，在无限弹性介质内受点载荷作用下的 Kelvin 解等。为了能用基本解的叠加构成边界元法，需要了解其特性。实际上，每一基本解均可以构成一种边界元法。例如，用 Kelvin 解即构成虚应力法。因此，边界元法的发展有赖于基本解的发展。

2）离散化及边界元的划分　边界元的思想就是将边界划分为有限个单元，并指定其中一个或几个点为节点。例如，每个边界单元（小段的线或块的面）只用一个节点，则认为单元内各点的边界值（已经给定的表面力和表面位移）都与该节点的边界值相同。这显然会存在误差，但只要单元划分得足够小，即可保证一定的精度。如果一个边界单元是一个线段，取其首尾两个点为节点，则认为单元内任一点的边界值可以由此两个节点的边界值按线性插值关系得到。显然，一个单元内节点越多，插值函数的阶次越高，精度相对也越高，但计算工作量显著增加。

3）叠加方法和求解技术　当单元划分完，并确定了节点位移后，剩下的主要问题将是用有限个基本解叠加起来，使其在节点处的值等于节点上已给定的边界值，并由此列出基本方程，求解出基本解中的待定值。

6.3　无单元法

有限元、边界元等数值方法是求解边值问题的有力工具。由于这类方法以有限元作为基本概念，因此每次计算前都要划分网格，数据准备工作量比较大，尤其是在分析三维问题时。当这类方法用于模拟裂纹扩展时，常常需要花费大量的时间来更新网格，处理起来很不方便。正是在这样的背景下，产生了无网格数值方法。

无单元伽辽金法是无网格数值方法中应用最成功、广泛的一种。它利用影响域内几个互不相关的节点，采用滑动最小二乘法近似构造插值形函数，使得形函数的形成和区域积分脱离了严格的单元概念。从而，在数值计算时，无单元伽辽金法不必将节点连成单元，摆脱了划分网格的烦琐工作。此外，它的数值结果比一般有限元法更稳定、精度更高。

编写：梁　军（哈尔滨工业大学）
吴林志（哈尔滨工业大学）
周振功（哈尔滨工业大学）

第3章　复合材料层合板理论

1　层合板的宏观力学性能

1.1　层合板的应变和应力变化

层合板是由两层或多层单层黏合在一起作为一个整体的结构元件，各单层的材料主方向的布置应使结构元件能承受几个方向的载荷。层合板的各单层材料主方向与层合板自然轴或选取轴成任意角度，因此层合板不一定有确定的主方向。假定层合板是由黏结得很好的许多单层组成的，而且假定黏结是非常薄的，且没有剪切变形，即单层边界两边的位移是连续的，层间不能滑移。如果层合板是薄的，假设垂直于层合板中面的一根初始直线，在层合板承受拉伸和弯曲后仍保持直线并垂直于中面。要求垂直于中面的法线在变形后仍保持直的并垂直中面，相当于忽略了垂直于中画的平面内的剪应变，即 $\gamma_{xz}=\gamma_{yz}=0$，式中 z 是中面的法向。此外，假定法线的长度不变，因而垂直于中面的应变同样忽略不计，即 $\varepsilon_z=0$。上述代表层合板的单层在工作时的一些假定，构成了板的克希荷夫（Kirohhoff）假设和壳的克希荷夫-勒甫（Kirohhoff－Love）假设。

利用层合板在 xz 平面内的横截面，导出克希荷夫或克希荷夫－勒甫假设对 x，y，z 方向的层合板位移 u，v，w 的结论。在层合板厚度上任一点 z 的位移 u 为

$$u=u_0-z\frac{\partial\omega_0}{\partial x}\tag{13.3-1}$$

同理，y 方向的位移 v 为

$$v=v_0-z\frac{\partial\omega_0}{\partial y}\tag{13.3-2}$$

根据克希荷夫－勒甫假设，即 $\varepsilon_z=\gamma_{xz}=\gamma_{yz}=0$，层合板应变已经减少为 ε_x，ε_y 和 γ_{xy}。对于小应变（线性弹性），应变由位移确定如下

$$\varepsilon_x=\frac{\partial u}{\partial x},\quad \varepsilon_y=\frac{\partial \nu}{\partial y},\quad \gamma_{xy}=\frac{\partial u}{\partial y}+\frac{\partial \nu}{\partial x}\tag{13.3-3}$$

于是，对于在方程（13.3-1）和方程（13.3-2）导出的位移 u，v 的应变为：

$$\begin{aligned}&\varepsilon_x=\frac{\partial u_0}{\partial x}-z\frac{\partial^2\omega_0}{\partial x^2},\varepsilon_y=\frac{\partial \nu_0}{\partial y}-z\frac{\partial^2\omega_0}{\partial y^2}\\&\gamma_{xy}=\frac{\partial u_0}{\partial y}+\frac{\partial \nu_0}{\partial x}-2z\frac{\partial^2\omega_0}{\partial x\partial y}\end{aligned}\tag{13.3-4}$$

写成矩阵形式

$$\begin{Bmatrix}\varepsilon_x\\\varepsilon_y\\\gamma_{xy}\end{Bmatrix}=\begin{Bmatrix}\varepsilon_x^0\\\varepsilon_y^0\\\gamma_{xy}^0\end{Bmatrix}+z\begin{Bmatrix}k_x\\k_y\\k_{xy}\end{Bmatrix}\tag{13.3-5}$$

式中中面应变为

$$\begin{Bmatrix}\varepsilon_x^0\\\varepsilon_y^0\\\gamma_{xy}^0\end{Bmatrix}=\begin{Bmatrix}\dfrac{\partial u_0}{\partial x}\\\dfrac{\partial \nu_0}{\partial y}\\\dfrac{\partial u_0}{\partial y}+\dfrac{\partial \nu_0}{\partial x}\end{Bmatrix}\tag{13.3-6}$$

中面曲率为

$$\begin{Bmatrix}k_x\\k_y\\k_{xy}\end{Bmatrix}=-\begin{Bmatrix}\dfrac{\partial^2\omega_0}{\partial x^2}\\\dfrac{\partial^2\omega_0}{\partial y^2}\\2\dfrac{\partial^2\omega_0}{\partial x\partial y}\end{Bmatrix}\tag{13.3-7}$$

方程（13.3-7）中最后一项为中面的扭曲率。因此，很容易证明克希荷夫或克希荷夫-勒甫的假设意味着层合板厚度的应变是线性变化的。基于方程（13.3-6）中应变-位移的关系，上述应变分析仅对板是正确的。对于壳体，方程（13.3-3）中的 ε_y 项必须加上 w_0/r，这里 r 是圆柱形壳体的半径，对于其他壳体有更复杂的应变-位移关系。

将沿厚度变化的应变方程（13.3-5）代入应力-应变关系式，第 k 层的应力可以用层合板中面的应变和曲率表示如下

$$\begin{Bmatrix}\sigma_x\\\sigma_y\\\tau_{xy}\end{Bmatrix}_k=\begin{bmatrix}\overline{Q}_{11}&\overline{Q}_{12}&\overline{Q}_{16}\\\overline{Q}_{12}&\overline{Q}_{22}&\overline{Q}_{26}\\\overline{Q}_{16}&\overline{Q}_{26}&\overline{Q}_{66}\end{bmatrix}_k\left\{\begin{Bmatrix}\varepsilon_x^0\\\varepsilon_y^0\\\gamma_{xy}^0\end{Bmatrix}+z\begin{Bmatrix}k_x\\k_y\\k_{xy}\end{Bmatrix}\right\}\tag{13.3-8}$$

因为层合板每层的 $\overline{Q}_{ij}$ 可以是不同的，即使沿层合板厚度的应变变化是线性的，其应力变化未必是线性的。

1.2　层合板的合力和合力矩

作用于层合板上的合力和合力矩是由沿着层合板厚度积分各单层上的应力而得到的，设 N_x 是层合板横截面单位长度（或宽度）上的力，M_x 是单位长度上的力矩，则 N 层层合板上的全部合力和合力矩定义为

$$\begin{Bmatrix}N_x\\N_y\\N_{xy}\end{Bmatrix}=\int_{-\frac{t}{2}}^{\frac{t}{2}}\begin{Bmatrix}\sigma_x\\\sigma_y\\\tau_{xy}\end{Bmatrix}_k\mathrm{d}z=\sum_{k=1}^{N}\int_{z_{k-1}}^{z_k}\begin{Bmatrix}\sigma_x\\\sigma_y\\\tau_{xy}\end{Bmatrix}_k\mathrm{d}z\tag{13.3-9}$$

和

$$\begin{Bmatrix}M_x\\M_y\\M_{xy}\end{Bmatrix}=\int_{-\frac{t}{2}}^{\frac{t}{2}}\begin{Bmatrix}\sigma_x\\\sigma_y\\\tau_{xy}\end{Bmatrix}_k z\mathrm{d}z=\sum_{k=1}^{N}\int_{z_{k-1}}^{z_k}\begin{Bmatrix}\sigma_x\\\sigma_y\\\tau_{xy}\end{Bmatrix}_k z\mathrm{d}z\tag{13.3-10}$$

式中 $z_0=-t/2$。这些合力和合力矩在积分后与 z 无关，它们是层合板中平面内坐标 x 和 y 的函数。

方程（13.3-9）和方程（13.3-10）所表示的积分，可以利用一片单层的刚度矩阵在单层内是不变的这个事实来重新排列。因此，刚度矩阵可以从每一层的积分号中提出来，但必须在每层的合力和合力矩的求和号之内。当用单层应力－应变关系代入后得

$$\begin{Bmatrix}N_x\\N_y\\N_{xy}\end{Bmatrix}=\sum_{k=1}^{N}\begin{bmatrix}\overline{Q}_{11}&\overline{Q}_{12}&\overline{Q}_{16}\\\overline{Q}_{12}&\overline{Q}_{22}&\overline{Q}_{26}\\\overline{Q}_{16}&\overline{Q}_{26}&\overline{Q}_{66}\end{bmatrix}_k\left\{\int_{z_{k-1}}^{z_k}\begin{Bmatrix}\varepsilon_x^0\\\varepsilon_y^0\\\gamma_{xy}^0\end{Bmatrix}\mathrm{d}z+\int_{z_{k-1}}^{z_k}\begin{Bmatrix}k_x\\k_y\\k_{xy}\end{Bmatrix}z\mathrm{d}z\right\}\tag{13.3-11}$$

$$\begin{Bmatrix}M_x\\M_y\\M_{xy}\end{Bmatrix}=\sum_{k=1}^{N}\begin{bmatrix}\overline{Q}_{11}&\overline{Q}_{12}&\overline{Q}_{16}\\\overline{Q}_{12}&\overline{Q}_{22}&\overline{Q}_{26}\\\overline{Q}_{16}&\overline{Q}_{26}&\overline{Q}_{66}\end{bmatrix}_k\left\{\int_{z_{k-1}}^{z_k}\begin{Bmatrix}\varepsilon_x^0\\\varepsilon_y^0\\\gamma_{xy}^0\end{Bmatrix}z\mathrm{d}z+\int_{z_{k-1}}^{z_k}\begin{Bmatrix}k_x\\k_y\\k_{xy}\end{Bmatrix}z^2\mathrm{d}z\right\}\tag{13.3-12}$$

其中 ε_x^0，ε_y^0，γ_{xy}^0，k_x，k_y，k_{xy} 不是 z 的函数而是中值面，

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

因此可以从求和记号中移出。于是，方程（13.3-11）和方程（13.3-12）可写成

$$\begin{Bmatrix} N_x \\ N_y \\ N_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{16} \\ A_{12} & A_{22} & A_{26} \\ A_{16} & A_{26} & A_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_x^0 \\ \varepsilon_y^0 \\ \gamma_{xy}^0 \end{Bmatrix} + \begin{bmatrix} B_{11} & B_{12} & B_{16} \\ B_{12} & B_{22} & B_{26} \\ B_{16} & B_{26} & B_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} k_x \\ k_y \\ k_{xy} \end{Bmatrix} \tag{13.3-13}$$

$$\begin{Bmatrix} M_x \\ M_y \\ M_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} B_{11} & B_{12} & B_{16} \\ B_{12} & B_{22} & B_{26} \\ B_{16} & B_{26} & B_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_x^0 \\ \varepsilon_y^0 \\ \gamma_{xy}^0 \end{Bmatrix} + \begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{16} \\ D_{12} & D_{22} & D_{26} \\ D_{16} & D_{26} & D_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} k_x \\ k_y \\ k_{xy} \end{Bmatrix} \tag{13.3-14}$$

式中

$$\begin{aligned} A_{ij} &= \sum_{k=1}^{N} (\overline{Q}_{ij})_k (z_k - z_{k-1}) \\ B_{ij} &= \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{N} (\overline{Q}_{ij})_k (z_k^2 - z_{k-1}^2) \\ D_{ij} &= \frac{1}{3}\sum_{k=1}^{N} (\overline{Q}_{ij})_k (z_k^3 - z_{k-1}^3) \end{aligned} \tag{13.3-15}$$

A_{ij}称为拉伸刚度，B_{ij}称为耦合刚度，D_{ij}称为弯曲刚度。B_{ij}的存在意味着层合板在弯曲和拉伸之间有相互耦合。因而，对于有B_{ij}项的层合板在受拉时而没有弯曲或扭转是不可能的。拉力不仅引起层合板的拉伸变化，而且也使层合板扭转或弯曲。同样，这样一块层合板不可能仅承受力矩，而同时没有中面拉伸。

1.3 层合板刚度的特殊情况

（1）单层结构

本节所处理的特殊单层结构是各向同性，特殊正交各向异性，一般正交各向异性以及各向异性的。从分析角度来看，一般正交各向异性结构和各向异性层没有区别，但是正交各向异性材料只有四个独立的材料性能。

1）各向同性单层　对于材料性能为E，ν和厚度t的各向同性单层，式（13.3-15）层合板刚度简化为

$$\begin{aligned} &A_{11} = \frac{Et}{1-\nu^2} = A \quad D_{11} = \frac{Et^3}{12(1-\nu^2)} = D \\ &A_{12} = \nu A \quad D_{12} = \nu D \\ &A_{22} = A \quad B_{ij} = 0 \quad D_{22} = D \\ &A_{16} = A_{26} = 0 \quad D_{16} = D_{26} = 0 \\ &A_{66} = \frac{Et}{2(1+\nu)} = \frac{1-\nu}{2}A \quad D_{66} = \frac{Et^3}{24(1+\nu)} = \frac{1-\nu}{2}D \end{aligned} \tag{13.3-16}$$

因此，合力仅仅与层合板中面内的应变有关，而合力矩则仅仅与中面的曲率有关

$$\begin{Bmatrix} N_x \\ N_y \\ N_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} A & \nu A & 0 \\ \nu A & A & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1-\nu}{2}A \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_x^0 \\ \varepsilon_y^0 \\ \gamma_{xy}^0 \end{Bmatrix} \tag{13.3-17}$$

$$\begin{Bmatrix} M_x \\ M_y \\ M_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} D & \nu D & 0 \\ \nu D & D & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1-\nu}{2}D \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} k_x \\ k_y \\ k_{xy} \end{Bmatrix} \tag{13.3-18}$$

因而，各向同性单层的拉伸与弯曲之间没有耦合影响。

$$D = \frac{At^2}{12} \tag{13.3-19}$$

2）特殊正交各向异性单层　对于厚度为t和单层刚度Q_{ij}的特殊正交各向异性单层，其层合板刚度为

$$\begin{aligned} &A_{11} = Q_{11}t \quad D_{11} = \frac{Q_{11}t^3}{12} \\ &A_{12} = Q_{12}t \quad D_{12} = \frac{Q_{12}t^3}{12} \\ &A_{22} = Q_{22}t \quad B_{ij} = 0 \quad D_{22} = \frac{Q_{22}t^3}{12} \\ &A_{16} = A_{26} = 0 \quad D_{16} = D_{26} = 0 \\ &A_{66} = Q_{66}t \quad D_{66} = \frac{Q_{66}t^3}{12} \end{aligned} \tag{13.3-20}$$

因此，和各向同性单层一样，合力仅与面内的应变有关，合力矩也仅与曲率有关

$$\begin{Bmatrix} N_x \\ N_y \\ N_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & 0 \\ A_{12} & A_{22} & 0 \\ 0 & 0 & A_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_x^0 \\ \varepsilon_y^0 \\ \gamma_{xy}^0 \end{Bmatrix} \tag{13.3-21}$$

$$\begin{Bmatrix} M_x \\ M_y \\ M_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} & 0 \\ D_{12} & D_{22} & 0 \\ 0 & 0 & D_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} k_x \\ k_y \\ k_{xy} \end{Bmatrix} \tag{13.3-22}$$

3）一般正交各向异性单层　对于一块厚度为t和单层刚度$\overline{Q}_{ij}$的一般正交各向异性单层，其层合板刚度为

$$A_{ij} = \overline{Q}_{ij}t, B_{ij} = 0, D_{ij} = \frac{\overline{Q}_{ij}t^3}{12} \tag{13.3-23}$$

同样，弯曲和拉伸之间无耦合影响，因而合力和合力矩可表示为

$$\begin{Bmatrix} N_x \\ N_y \\ N_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{16} \\ A_{12} & A_{22} & A_{26} \\ A_{16} & A_{26} & A_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_x^0 \\ \varepsilon_y^0 \\ \gamma_{xy}^0 \end{Bmatrix} \tag{13.3-24}$$

$$\begin{Bmatrix} M_x \\ M_y \\ M_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{16} \\ D_{12} & D_{22} & D_{26} \\ D_{16} & D_{26} & D_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} k_x \\ k_y \\ k_{xy} \end{Bmatrix} \tag{13.3-25}$$

注意，与各向同性单层和特殊正交各向异性单层都不同，其拉力既依赖于伸长应变也依赖于剪应变，合剪力N_{xy}既依赖于伸长应变ε_x^0，ε_y^0，也依赖于剪应变γ_{xy}^0，合力矩依赖于曲率k_x，k_y，k_{xy}。

（2）对称层合板

对于几何与材料性能都对称于中面的层合板，一般刚度方程（13.3-15）可大大简化。特别是因为$(\overline{Q}_{ij})_k$和厚度t_k的对称性，可以证明所有的耦合刚度B_{ij}为零，弯曲和拉伸之间耦合影响的消除有两个重要的实际结果。首先，这种层合板通常比具有耦合影响的层合板更容易分析；其次，对称层合板没有因固化后冷却时的热收缩引起的扭曲倾向。对称层合板的合力和合力矩为

$$\begin{Bmatrix} N_x \\ N_y \\ N_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{16} \\ A_{12} & A_{22} & A_{26} \\ A_{16} & A_{26} & A_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_x^0 \\ \varepsilon_y^0 \\ \gamma_{xy}^0 \end{Bmatrix} \tag{13.3-26}$$

$$\begin{Bmatrix} M_x \\ M_y \\ M_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{16} \\ D_{12} & D_{22} & D_{26} \\ D_{16} & D_{26} & D_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} k_x \\ k_y \\ k_{xy} \end{Bmatrix} \tag{13.3-27}$$

对称层合板的特殊情况将在下面分节中讨论。在下列情况中，方程（13.3-26）和方程（13.3-27）中的A_{ij}和D_{ij}有不同的值，有些值甚至是零。

1）各向同性对称层合板　如果不同厚度的多片各向同性层，在几何和材料性能二个方面都对称于中面排列，组成的层合板不会出现弯曲和拉伸之间的耦合影响。

一般情况的拉伸和弯曲刚度由方程（13.3-19）计算，其中第k层为

$$\begin{aligned} &(\overline{Q}_{11})_k = (\overline{Q}_{22})_k = \frac{E_k}{1-\nu_k^2} \quad (\overline{Q}_{16})_k = (\overline{Q}_{26})_k = 0 \\ &(\overline{Q}_{12})_k = \frac{\nu_k E_k}{1-\nu_k^2} \quad (\overline{Q}_{66})_k = \frac{E_k}{2(1-\nu_k)} \end{aligned} \tag{13.3-28}$$

合力和合力矩为

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

$$\begin{Bmatrix} N_x \\ N_y \\ N_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & 0 \\ A_{12} & A_{22} & 0 \\ 0 & 0 & A_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_x^0 \\ \varepsilon_y^0 \\ \gamma_{xy}^0 \end{Bmatrix} \quad (13.3\text{-}29)$$

$$\begin{Bmatrix} M_x \\ M_y \\ M_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} & 0 \\ D_{12} & D_{22} & 0 \\ 0 & 0 & D_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} k_x \\ k_y \\ k_{xy} \end{Bmatrix} \quad (13.3\text{-}30)$$

式中对于各向同性层，由于方程（13.3-28）的第一个条件，$A_{11}=A_{22}$和$D_{11}=D_{22}$。涉及到A_{ij}和D_{ij}的某些特殊形式，可以容易地用一些简单例子得到证明。

2）特殊正交各向异性层组成的对称层合板　层合板可以由材料主方向与层合板轴一致的正交各向异性层制成。如果单层的厚度，位置及其材料性能对称于板的中面，则弯曲和拉伸之间无耦合影响。拉伸与弯曲刚度由方程（13.3-19）计算，其中第k层为

$$(\overline{Q}_{11})_k = \frac{E_1^k}{1-\nu_{12}^k\nu_{21}^k} \quad (\overline{Q}_{16})_k = 0$$

$$(\overline{Q}_{12})_k = \frac{\nu_{12}^k E_1^k}{1-\nu_{12}^k\nu_{21}^k} \quad (\overline{Q}_{26})_k = 0 \quad (13.3\text{-}31)$$

$$(\overline{Q}_{22})_k = \frac{E_2^k}{1-\nu_{12}^k\nu_{21}^k} \quad (\overline{Q}_{66})_k = G_{12}^k$$

因为$(\overline{Q}_{16})_k$和$(\overline{Q}_{26})_k$为零，所以刚度A_{16}，A_{26}，D_{16}和D_{26}为零。同样由于对称性，刚度B_{ij}也为零。所以这类层合板可称为特殊正交各向异性层合板，它们相当于特殊正交各向异性单层板。合力和合力矩依次为方程（13.3-29）和方程（13.3-30）的形式。

当单层的厚度和材料性能完全相同，材料主方向与层合板轴交替成0°和90°，例如0°/90°/0°时，是一种十分普通的有多层特定正交各向异性层组成的对称层合板的特殊情况。这种层合板称为正规对称正交铺设层合板。层合板必须有奇数层，以满足没有弯曲和拉伸间耦合影响的对称要求。有偶数层的正交铺设层合板显然是不对称的。

按照建立各种刚度的推理来说明一般过程。首先考虑拉伸刚度

$$A_{ij} = \sum_{k=1}^{N}(\overline{Q}_{ij})_k(z_k - z_{k-1}) \quad (13.3\text{-}32)$$

A_{ij}是各单层的$\overline{Q}_{ij}$和单层厚度的乘积之和，因而，得到各个A_{ij}为零的惟一办法是使所有的$\overline{Q}_{ij}$等于零；或某些$\overline{Q}_{ij}$是负值而某些是正值，使它们与各自厚度的乘积之和为零。根据转换后单层刚度$\overline{Q}_{ij}$的表达式，因为所有的三角函数都是偶次幂，显然$\overline{Q}_{11}$，$\overline{Q}_{12}$，$\overline{Q}_{22}$和$\overline{Q}_{66}$是正定的，厚度当然总是正值。因此A_{11}，A_{12}，A_{22}和A_{66}是正定的。然而，单层与层合板轴成0°和90°时，$\overline{Q}_{16}$与$\overline{Q}_{26}$为零。这样，对于正交各向异性层与层合板轴成0°或90°铺设的层合板，A_{16}和A_{26}等于零。其次，考虑耦合刚度

$$B_{ij} = \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{N}(\overline{Q}_{ij})_k(z_k^2 - z_{k-1}^2) \quad (13.3\text{-}33)$$

如果正交铺设层合板对称于中面，那么容易证明所有的B_{ij}全为零。

最后，考虑弯曲刚度

$$D_{ij} = \frac{1}{3}\sum_{k=1}^{N}(\overline{Q}_{ij})_k(z_k^3 - z_{k-1}^3) \quad (13.3\text{-}34)$$

D_{ij}为各个单层的$\overline{Q}_{ij}$和$(z_k^3 - z_{k-1}^3)$项的乘积之和。因为$\overline{Q}_{11}$，$\overline{Q}_{12}$，$\overline{Q}_{22}$和$\overline{Q}_{66}$是正定的，而且几何项也是正定的，于是D_{11}，D_{12}，D_{22}和D_{66}也是正定的。同样，单层的材料主方向与层合板轴成0°和90°时，$\overline{Q}_{16}$与$\overline{Q}_{26}$为零，于是D_{16}和D_{26}也为零。

3）一般正交各向异性层组成的对称层合板　多层一般正交各向异性单层对称于中面排列的层合板在弯曲和拉伸之间不存在耦合影响，即B_{ij}为零。所以合力和合力矩依次由方程（13.3-26）和方程（13.3-27）表示。由于法向力和剪应变、剪力和正应变、法向弯矩和扭转、扭转力矩和正向曲率之间的耦合影响，所有的A_{ij}和D_{ij}全是需要的，这种耦合影响由$\overline{A}_{16}$，$\overline{A}_{26}$，$\overline{D}_{16}$和$\overline{D}_{26}$刚度证实。

这类对称层合板的一个特殊分支称作正规对称角铺设层合板。该种层合板有等厚度的正交各向异性单层，且相邻单层的材料性能主方向与层合板轴成相反的角度，例如$+\alpha/-\alpha/$。这样，为了对称，必须是奇数层数。包括A_{16}，A_{26}，D_{16}和D_{26}在内的上述耦合影响，对于对称角铺设层合板取特殊形式。当$N=3$（对于这类层合板的最小N值）时，可以证明这些刚度为最大，且随着N值增大，刚度按$1/N$的比例减小。实际上，在拉伸和弯曲刚度D_{16}和D_{16}的表达式中

$$A_{16} = \sum_{k=1}^{N}(\overline{Q}_{16})_k(z_k - z_{k-1}) \quad (13.3\text{-}35)$$

$$D_{16} = \frac{1}{3}\sum_{k=1}^{N}(\overline{Q}_{16})_k(z_k^3 - z_{k-1}^3) \quad (13.3\text{-}36)$$

显然，A_{16}和D_{16}是交错符号项的和，因为

$$(\overline{Q}_{16})_{+\alpha} = -(\overline{Q}_{16})_{-\alpha} \quad (13.3\text{-}37)$$

于是，对于多层对称角铺设层合板，当其分别和其他的A_{ij}和D_{ij}比较时，A_{16}，A_{26}，D_{16}和D_{26}值是非常小的。

4）各向异性单层组成的对称层合板　多层各向异性单层组成的对称于中面排列的层合板的一般情况，除了由于对称而消除B_{ij}以外，没有任何刚度的简化。刚度A_{16}，A_{26}，D_{16}和D_{26}都存在，也不因层数的增加而趋于零。例如由各向异性单层方程Q_{ij}矩阵导出的刚度A_{16}，比正交各向异性单层有更多的独立的材料性能常数。因此，对这种类型则不能像其他层合板一样能作许多刚度简化。

（3）反对称层合板

经常需要对称于中面的层合板以避免弯曲和拉伸间的耦合影响。然而，层合复合材料的许多实际应用却需要不对称层合板以达到设计要求。例如，制造一个预扭的喷气涡轮叶片，耦合影响是其必要的特征。又如，如果必须增加单向纤维单层制成的层合板的剪切刚度，一种方法是把铺层与层合板轴成某种角度。为了限制在重量和成本要求的范围内，这种单层需要偶数层，一层对一层交错定向，即$+\alpha/-\alpha/+\alpha/-\alpha$。因此破坏了中面对称，层合板的性能特征也基本上改变了对称性。虽然所举例的层合板是不对称的，它反对称于中面，而某些刚度的简化也是可能的。

如果相邻单层材料主方向与层合板轴的交角有交错符号，一般反对称层合板必须有偶数层数。此外，每一对单层必须有相同的厚度。上述规定仅在铺设角为0°或90°时例外；如果中心层是0°或90°，则奇数层数符合定义（中心层在图形上被分成两层且看作为相同方向的两层）。

各向异性单层组成的反对称层合板的刚度，不能比方程（13.3-17）和方程（13.3-18）中表示的刚度更简化。然而，作为一般正交各向异性层的材料性能反对称和厚度对称的结果，拉伸耦合刚度A_{16}为

$$A_{16} = \sum_{k=1}^{N}(\overline{Q}_{16})_k(z_k - z_{k-1}) \quad (13.3\text{-}38)$$

是容易视为零的，因为

$$(\overline{Q}_{16})_{+\alpha} = -(\overline{Q}_{16})_{-\alpha} \quad (13.3\text{-}39)$$

且对称于中面的各层厚度相同，由此几何项乘以$(\overline{Q}_{16})_k$是相同的。同样，A_{26}等于零，弯曲－扭转耦合刚度D_{16}为

$$D_{16} = \frac{1}{3}\sum_{k=1}^{N}(\overline{Q}_{16})_k(z_k^3 - z_{k-1}^3) \quad (13.3\text{-}40)$$

因为方程（13.3-39）仍然是成立的，对称于中面两层的几何项乘以 $(\overline{Q}_{16})_k$ 是相同的，上述原理也适用于 D_{26}。

对于不同类型一般正交各向异性层的反对称层合板，耦合刚度 B_{ij} 是不同的。事实上除了下列的合力和合力矩

$$\begin{Bmatrix} N_x \\ N_y \\ N_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & 0 \\ A_{12} & A_{22} & 0 \\ 0 & 0 & A_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_x^0 \\ \varepsilon_y^0 \\ \gamma_{xy}^0 \end{Bmatrix} + \begin{bmatrix} B_{11} & B_{12} & B_{16} \\ B_{12} & B_{22} & B_{26} \\ B_{16} & B_{26} & B_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} k_x \\ k_y \\ k_{xy} \end{Bmatrix} \tag{13.3-41}$$

$$\begin{Bmatrix} M_x \\ M_y \\ M_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} B_{11} & B_{12} & B_{16} \\ B_{12} & B_{22} & B_{26} \\ B_{16} & B_{26} & B_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_x^0 \\ \varepsilon_y^0 \\ \gamma_{xy}^0 \end{Bmatrix} + \begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} & 0 \\ D_{12} & D_{22} & 0 \\ 0 & 0 & D_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} k_x \\ k_y \\ k_{xy} \end{Bmatrix} \tag{13.3-42}$$

之外，不存在一般表示式。

下面讨论两种重要类型的反对称层合板，即反对称正交铺设层合板和反对称角铺设层合板。

1）反对称正交铺设层合板　由正交各向异性层材料主方向与层合板轴成 0°和 90°相互交错布置的偶数层数组成的反对称正交铺设层板没有 A_{16}，A_{26}，D_{16} 和 D_{26}，但有弯曲和拉伸之间的耦合影响，合力和合力矩为

$$\begin{Bmatrix} N_x \\ N_y \\ N_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & 0 \\ A_{12} & A_{22} & 0 \\ 0 & 0 & A_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_x^0 \\ \varepsilon_y^0 \\ \gamma_{xy}^0 \end{Bmatrix} + \begin{bmatrix} B_{11} & 0 & 0 \\ 0 & -B_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} k_x \\ k_y \\ k_{xy} \end{Bmatrix} \tag{13.3-43}$$

$$\begin{Bmatrix} M_x \\ M_y \\ M_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} B_{11} & 0 & 0 \\ 0 & -B_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_x^0 \\ \varepsilon_y^0 \\ \gamma_{xy}^0 \end{Bmatrix} + \begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} & 0 \\ D_{12} & D_{22} & 0 \\ 0 & 0 & D_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} k_x \\ k_y \\ k_{xy} \end{Bmatrix} \tag{13.3-44}$$

正规反对称正交层合板规定各层厚度相等，由于制造简单，所以是普通的层合板。随着层数增加，可证明耦合刚度 B_{11} 趋于零。

2）反对称角铺设层合板　反对称角铺设层合板由在中面一侧与层合板坐标轴方向成 $+\alpha^0$ 的层和在另一侧与轴方向成 $-\alpha^0$ 的相应等厚度层组成。为了便于制造，正规反对称角铺设层合板的每层厚度都相同，这类层合板可进一步限制在只有一个 α 单值，反对称角铺设层合板的合力和合力矩为

$$\begin{Bmatrix} N_x \\ N_y \\ N_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & 0 \\ A_{12} & A_{22} & 0 \\ 0 & 0 & A_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_x^0 \\ \varepsilon_y^0 \\ \gamma_{xy}^0 \end{Bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & 0 & B_{16} \\ 0 & 0 & B_{26} \\ B_{16} & B_{26} & 0 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} k_x \\ k_y \\ k_{xy} \end{Bmatrix} \tag{13.3-45}$$

$$\begin{Bmatrix} M_x \\ M_y \\ M_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & B_{16} \\ 0 & 0 & B_{26} \\ B_{16} & B_{26} & 0 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_x^0 \\ \varepsilon_y^0 \\ \gamma_{xy}^0 \end{Bmatrix} + \begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} & 0 \\ D_{12} & D_{22} & 0 \\ 0 & 0 & D_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} k_x \\ k_y \\ k_{xy} \end{Bmatrix} \tag{13.3-46}$$

对一个固定的层合板厚度，随着层数的增加，耦合刚度 B_{16} 和 B_{26} 趋于零。

（4）不对称层合板

对于厚度为 t_k 和材料性能为 E_k 和 ν_k 的多层各向同性层的一般情况，拉伸、耦合和弯曲刚度由方程（13.3-19）给出，其中

$$(\overline{Q}_{11})_k = (\overline{Q}_{22})_k = \frac{E_k}{1-\nu_k^2} \quad (\overline{Q}_{16})_k = (\overline{Q}_{26})_k = 0$$

$$(\overline{Q}_{12})_k = \frac{\nu_k E_k}{1-\nu_k^2} \quad (\overline{Q}_{66})_k = \frac{E_k}{2(1-\nu_k)} \tag{13.3-47}$$

当 t_k 为任意值时，刚度不可能有特殊简化。也就是说，弯曲和拉伸间的耦合作用可以由不同材料性能和可能有（但非必要）不同厚度的各向同性层不对称于中面排列而得到。因而，弯曲和拉伸间的耦合不是说明材料正交各向异性性而是说明层合板的非均匀性，亦即几何和材料性能两者的组合。合力和合力矩为

$$\begin{Bmatrix} N_x \\ N_y \\ N_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & 0 \\ A_{12} & A_{11} & 0 \\ 0 & 0 & A_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_x^0 \\ \varepsilon_y^0 \\ \gamma_{xy}^0 \end{Bmatrix} + \begin{bmatrix} B_{11} & B_{12} & 0 \\ B_{12} & B_{11} & 0 \\ 0 & 0 & B_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} k_x \\ k_y \\ k_{xy} \end{Bmatrix} \tag{13.3-48}$$

$$\begin{Bmatrix} M_x \\ M_y \\ M_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} B_{11} & B_{12} & 0 \\ B_{12} & B_{11} & 0 \\ 0 & 0 & B_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_x^0 \\ \varepsilon_y^0 \\ \gamma_{xy}^0 \end{Bmatrix} + \begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} & 0 \\ D_{12} & D_{11} & 0 \\ 0 & 0 & D_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} k_x \\ k_y \\ k_{xy} \end{Bmatrix} \tag{13.3-49}$$

对多层特殊正交各向异性层组成的不对称层合板，可以证明有方程（13.3-48）和方程（13.3-49）表示的合力和合力矩，但 A_{22}，B_{22} 和 D_{22} 分别与 A_{11}，B_{11} 和 D_{11} 不同，即没有剪切耦合项，所以这种层合板问题的解与各向同性层同样容易。

2　层合板的热应力分析

前面论述过的力学应力分析，不适用于分析固化温度不同于设计工作温度的层合板。在这种情况下，出现了热应力，并且必须计及。

三维热弹性应变－应力关系是

$$\varepsilon_i = S_{ij}\sigma_j + \alpha_i \Delta T \quad i,j = 1,2,\cdots,6 \tag{13.3-50}$$

式中，总应变 ε_i 是力学应变 $S_{ij}\sigma_j$ 和自由热应变 $\alpha_i\Delta T$ 的和。三维应力－应变关系式可通过逆阵得到

$$\sigma_i = C_{ij}(\varepsilon_j - \alpha_j \Delta T) \quad i,j = 1,2,\cdots,6 \tag{13.3-51}$$

在方程（13.3-50）和方程（13.3-51）两式中，α_i 是热膨胀系数，ΔT 是温差。正交各向异性单层在材料主方向坐标系中的平面应力是

$$\begin{Bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \tau_{12} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} Q_{11} & Q_{12} & 0 \\ Q_{12} & Q_{22} & 0 \\ 0 & 0 & Q_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_1 - \alpha_1 \Delta T \\ \varepsilon_2 - \alpha_2 \Delta T \\ \gamma_{12} \end{Bmatrix} \tag{13.3-52}$$

热膨胀系数仅仅影响拉伸应变，不影响剪切应变。

在层合板坐标系中的第 k 层应力，可作坐标转换得到

$$\begin{Bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \tau_{xy} \end{Bmatrix}_k = \begin{bmatrix} \overline{Q}_{11} & \overline{Q}_{12} & \overline{Q}_{16} \\ \overline{Q}_{12} & \overline{Q}_{22} & \overline{Q}_{26} \\ \overline{Q}_{16} & \overline{Q}_{26} & \overline{Q}_{66} \end{bmatrix}_k \begin{Bmatrix} \varepsilon_x - \alpha_x \Delta T \\ \varepsilon_y - \alpha_y \Delta T \\ \gamma_{xy} - \alpha_{xy} \Delta T \end{Bmatrix}_k \tag{13.3-53}$$

在这里出现的 α_{xy} 表示表观的热剪切系数。当沿厚度方向的应变是线性变化时，对得到的层应力表达式沿厚度积分，其合力是

$$\begin{Bmatrix} N_x \\ N_y \\ N_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{16} \\ A_{12} & A_{22} & A_{26} \\ A_{16} & A_{26} & A_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_x^0 \\ \varepsilon_y^0 \\ \gamma_{xy}^0 \end{Bmatrix} + \begin{bmatrix} B_{11} & B_{12} & B_{16} \\ B_{12} & B_{22} & B_{26} \\ B_{16} & B_{26} & B_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} k_x \\ k_y \\ k_{xy} \end{Bmatrix} - \begin{Bmatrix} N_x^T \\ N_y^T \\ N_{xy}^T \end{Bmatrix} \tag{13.3-54}$$

式中，A_{ij} 和 B_{ij} 是拉伸和耦合刚度，而热力（由温度引起的力）是

$$\begin{Bmatrix} N_x^T \\ N_y^T \\ N_{xy}^T \end{Bmatrix} = \int \begin{bmatrix} \overline{Q}_{11} & \overline{Q}_{12} & \overline{Q}_{16} \\ \overline{Q}_{12} & \overline{Q}_{22} & \overline{Q}_{26} \\ \overline{Q}_{16} & \overline{Q}_{26} & \overline{Q}_{66} \end{bmatrix}_k \begin{Bmatrix} \alpha_x \\ \alpha_y \\ \alpha_{xy} \end{Bmatrix} \Delta T \mathrm{d}z \tag{13.3-55}$$

注意，只有在总的应变和曲率受到完全约束，即为零时，所谓的热力 N^T 才是真正的热力。

用同样的方法，合力矩由沿厚度积分的应力产生的力矩得到

$$\begin{Bmatrix} M_x \\ M_y \\ M_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} B_{11} & B_{12} & B_{16} \\ B_{12} & B_{22} & B_{26} \\ B_{16} & B_{26} & B_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_x^0 \\ \varepsilon_y^0 \\ \gamma_{xy}^0 \end{Bmatrix} + \begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{16} \\ D_{12} & D_{22} & D_{26} \\ D_{16} & D_{26} & D_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} k_x \\ k_y \\ k_{xy} \end{Bmatrix} - \begin{Bmatrix} M_x^T \\ M_y^T \\ M_{xy}^T \end{Bmatrix} \tag{13.3-56}$$

式中，D_{ij}是弯曲刚度，而热力矩（温度产生的力矩）是

$$\begin{Bmatrix} M_x^T \\ M_y^T \\ M_{xy}^T \end{Bmatrix} = \int \begin{bmatrix} \overline{Q}_{11} & \overline{Q}_{12} & \overline{Q}_{16} \\ \overline{Q}_{12} & \overline{Q}_{22} & \overline{Q}_{26} \\ \overline{Q}_{16} & \overline{Q}_{26} & \overline{Q}_{66} \end{bmatrix}_k \begin{Bmatrix} \alpha_x \\ \alpha_y \\ \alpha_{xy} \end{Bmatrix}_k \Delta T z \mathrm{d}z \tag{13.3-57}$$

实际上，仅仅在完全约束的情况下，N^T 和 M^T 才依次是热力和热力矩。而合力和合力矩可重新排列为

$$\begin{Bmatrix} \overline{N}_x \\ \overline{N}_y \\ \overline{N}_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} N_x + N_x^T \\ N_y + N_y^T \\ N_{xy} + N_{xy}^T \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{16} \\ A_{12} & A_{22} & A_{26} \\ A_{16} & A_{26} & A_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_x^0 \\ \varepsilon_y^0 \\ \gamma_{xy}^0 \end{Bmatrix} + \begin{bmatrix} B_{11} & B_{12} & B_{16} \\ B_{12} & B_{22} & B_{26} \\ B_{16} & B_{26} & B_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} k_x \\ k_y \\ k_{xy} \end{Bmatrix} \tag{13.3-58}$$

$$\begin{Bmatrix} \overline{M}_x \\ \overline{M}_y \\ \overline{M}_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} M_x + M_x^T \\ M_y + M_y^T \\ M_{xy} + M_{xy}^T \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} B_{11} & B_{12} & B_{16} \\ B_{12} & B_{22} & B_{26} \\ B_{16} & B_{26} & B_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_x^0 \\ \varepsilon_y^0 \\ \gamma_{xy}^0 \end{Bmatrix} + \begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{16} \\ D_{12} & D_{22} & D_{26} \\ D_{16} & D_{26} & D_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} k_x \\ k_y \\ k_{xy} \end{Bmatrix} \tag{13.3-59}$$

在方程（13.3-58）和方程（13.3-59）中，除了力学载荷 N 和 M 之外，热学和力学的应力问题中的热力部分可以依次用方程（13.3-55）和方程（13.3-57）定义的 N^T 和 M^T 作为等效力学载荷来处理。

虚构的力和力矩 $\overline{N}$ 和 $\overline{M}$，遵循只有力学载荷 N 和 M 的同样规则。例如，方程（13.3-58）和方程（13.3-59）能写成

$$\begin{Bmatrix} \overline{N} \\ -- \\ \overline{M} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} A & | & B \\ -- & | & -- \\ B & | & D \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon^0 \\ -- \\ k \end{Bmatrix} \tag{13.3-60}$$

同样对方程（13.3-120）求逆得

$$\begin{Bmatrix} \varepsilon^0 \\ -- \\ k \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} A' & | & B' \\ -- & | & -- \\ B' & | & D' \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \overline{N} \\ -- \\ \overline{M} \end{Bmatrix} \tag{13.3-61}$$

按照力学载荷或者力学和热学载荷问题中的正规解，各层中的应力可由方程（13.3-52）来确定。将各层应力用在破坏准则中以确定层合板直到它能够承受的最大载荷时的刚度。显然，包含热效应的层合理论对于正确叙述由于层合板制造的非均匀性和自然固化过程所引起的层合板性能是重要的，各层间出现的相互作用是各层在层合板中铺设和固化方式引起的结果。

3　层间应力

在经典的层合理论中，不考虑层间应力 σ_z，τ_{xz} 和 τ_{yz}，而是仅仅考虑了层合板平面内的应力 σ_x，σ_y 和 τ_{xy}，即假设为平面应力状态。因此经典的层合理论不可能断定某些实际上使复合材料破坏的应力。层间应力是复合材料特有的破坏机理之一。此外，经典层合理论包含着 τ_{xy} 值，在层合板边缘它不可能存在。实际情况是：

1）在层合板的自由边上（层合板边界或孔边），层间剪应力很高（甚至是奇点），从而导致在这些区域内脱胶。

2）改变铺层迭合顺序，即使不改变每层的方向，也要引起层合板拉伸强度不同（在经典层合理论中，这种改变不影响拉伸刚度），层合板边界附近的层间正应力 σ_z 的改变是上述强度不同的结果。

考虑一种用正交各向异性层对称于中面排列的角铺设层合板，如图 13.3-1 所示。这种层合板有偶数层数，而且内部铺层有相同的定向，所以这是一种不规则的对称角铺设层合板，由于对称性，弯曲和拉伸之间没有耦合影响，即层合板能够在承受 N_x 时仅在 x 方向伸长，在 y 和 z 方向缩短而不弯曲。

应用经典层合理论对这种层合板进行分析，各向异性层承受材料主方向的平面应力时的应力-应变关系为

$$\begin{Bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \tau_{12} \end{Bmatrix}_k = \begin{bmatrix} Q_{11} & Q_{12} & 0 \\ Q_{12} & Q_{22} & 0 \\ 0 & 0 & Q_{66} \end{bmatrix}_k \begin{Bmatrix} \varepsilon_1^0 \\ \varepsilon_2^0 \\ \gamma_{12}^0 \end{Bmatrix} \tag{13.3-62}$$

把上式转换到层合板轴向

$$\begin{Bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \tau_{xy} \end{Bmatrix}_k = \begin{bmatrix} \overline{Q}_{11} & \overline{Q}_{12} & \overline{Q}_{16} \\ \overline{Q}_{12} & \overline{Q}_{22} & \overline{Q}_{26} \\ \overline{Q}_{16} & \overline{Q}_{26} & \overline{Q}_{66} \end{bmatrix}_k \begin{Bmatrix} \varepsilon_x^0 \\ \varepsilon_y^0 \\ \gamma_{xy}^0 \end{Bmatrix} \tag{13.3-63}$$

于是，层合板的拉伸刚度为

$$A_{ij} = \sum_{k=1}^{N} (\overline{Q}_{ij})_k (z_k - z_{k-1}) \tag{13.3-64}$$

应力 - 应变关系为

$$\begin{Bmatrix} N_x \\ 0 \\ 0 \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & 0 \\ A_{12} & A_{22} & 0 \\ 0 & 0 & A_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_x^0 \\ \varepsilon_y^0 \\ \gamma_{xy}^0 \end{Bmatrix} \tag{13.3-65}$$

薄膜应变状态为

$$\varepsilon_x^0 = \frac{A_{22} N_x}{A_{11}A_{22} - A_{12}^2}, \quad \varepsilon_y^0 = \frac{-A_{12} N_x}{A_{11}A_{22} - A_{12}^2} \tag{13.3-66}$$

层合板没有 γ_{xy}^0。然而，在每层材料主方向坐标中，除了正应变外，还有剪应变

$$\begin{Bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \gamma_{12} \end{Bmatrix}_k = \begin{Bmatrix} \cos^2\theta - \left(\dfrac{A_{12}}{A_{22}}\right)\sin^2\theta \\ \sin^2\theta - \left(\dfrac{A_{12}}{A_{22}}\right)\cos^2\theta \\ -2\cos\theta\sin\theta\left[1 + \left(\dfrac{A_{12}}{A_{22}}\right)\right] \end{Bmatrix}_k \frac{A_{22} N_x}{A_{11}A_{22} - A_{12}^2} \tag{13.3-67}$$

图 13.3-1 中层合板每层的脱离体图对理解层间剪切传递的物理机理是有用的。图中在自由边上 τ_{xy} 必须等于零，意味着作用在脱离体其他边缘上的 τ_{xy} 所引起的力偶必定有反应。满足力矩平衡的反应力偶只能是由作用在与下一层接界的铺层下表面部分的 τ_{xz} 引起的。层间界面处（$z = h_0$）的应力 σ_z，τ_{xz} 和 τ_{yz} 表示在图 13.3-2 中，图中用经典层合理论表示的应力是在横截面中心得到的。然而，当接近到自由边界时，σ_x 下降，τ_{xy} 趋于零，而 τ_{xz} 由零增加到无穷大（在 $y = \pm b$ 处出现奇点）。利用其他层合板的几何形状，已经证明与经典层合理论得到的应力有不同应力值的范围大约为层合板厚度 $4h_0$。因而，经典层合理论的偏差可看作是边界效应或边缘效应，预计在离开边缘一个层合板厚度后经典层合理论是正确的。

层间应力的存在意味着层合复合材料在自由边缘附近可能产生分层，这种自由边缘是板边、孔的周围或者是管状试样的两端。在后一种情况下，管子两端的分层可能发生过早的破坏，所以在设计试件时必须考虑到。归纳一下，有三类层间应力问题：

1）$\pm\theta$ 层合板仅存在剪切耦合（层间没有泊松比不协调），所以 τ_{xz} 是惟一不为零的层间应力。

2）0°/90°层合板仅存在层间的泊松比不协调（无剪切耦合），所以只有 τ_{yz} 和 σ_z 是不为零的层间应力。

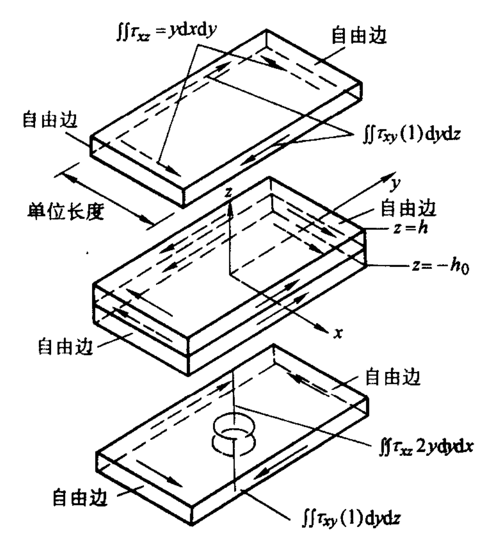


图 13.3-1 层间剪应力

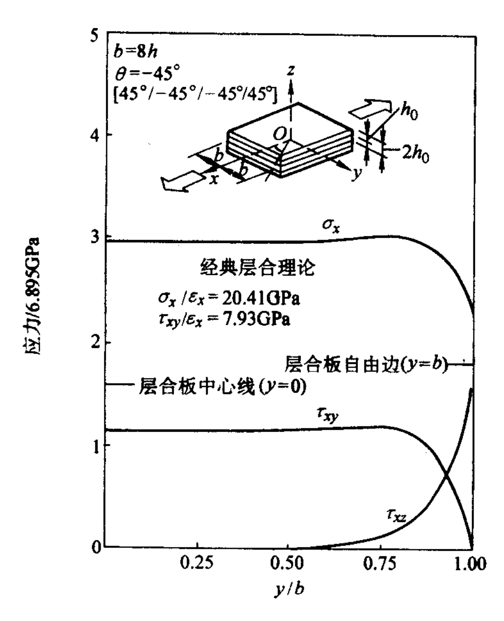


图 13.3-2 界面应力

3）上述的组合，例如，$\pm\theta_1$，$\pm\theta_2$ 层合板存在层间剪切耦合泊松比不协调二种情况，所以层间应力有 τ_{xz}，τ_{yz} 和 σ_z。

4 层合板刚度不变量

4.1 层合板刚度不变量的概念

现在将单层的刚度不变量概念扩展到层合板。层合板是由有任意方向和厚度的正交各向异性层组成的，在 xy 平面内的层合板刚度可以用通用的形式写成：

$$(A_{ij},B_{ij},D_{ij}) = \int\overline{Q}_{ij}(1,z,z^2)\mathrm{d}z \qquad (13.3\text{-}68)$$

式中，$\overline{Q}_{ij}$ 在每层中是常量，但各层是不同的。例如

$$(A_{11},B_{11},D_{11}) = \int[U_1(1,z,z^2) + U_2\cos2\theta(1,z,z^2) + U_3\cos4\theta(1,z,z^2)]\mathrm{d}z \qquad (13.3\text{-}69)$$

当所有正交各向异性层的材料相同时，常数 U_1，U_2，U_3 可移到积分号外面

$$(A_{11},B_{11},D_{11}) = U_1(t,0,\frac{t^3}{12}) + U_2\int\cos2\theta(1,z,z^2)\mathrm{d}z + U_3\int\cos4\theta(1,z,z^2)\mathrm{d}z \qquad (13.3\text{-}70)$$

最终结果与全部刚度值在表 13.3-1 中给出。这里，V_i（A，B，D）为

$$\begin{aligned}
V_0(A,B,D) &= (t,0,\frac{t^3}{12})\\
V_1(A,B,D) &= \int\cos2\theta(1,z,z^2)\mathrm{d}z\\
V_2(A,B,D) &= \int\sin2\theta(1,z,z^2)\mathrm{d}z\\
V_3(A,B,D) &= \int\cos4\theta(1,z,z^2)\mathrm{d}z\\
V_4(A,B,D) &= \int\sin4\theta(1,z,za^2)\mathrm{d}z
\end{aligned} \qquad (13.3\text{-}71)$$

表 13.3-1 以单层性能为函数的层合板刚度

刚度	V_0 (A,B,D)	V_1 (A,B,D)	V_2 (A,B,D)	V_3 (A,B,D)	V_4 (A,B,D)
(A_{11},B_{11},D_{11})	U_1	U_2	0	U_3	0
(A_{22},B_{22},D_{22})	U_2	$-U_2$	0	U_3	0
(A_{12},B_{12},D_{12})	U_4	0	0	$-U_3$	0
(A_{66},B_{66},D_{66})	U_5	0	0	$-U_3$	0
$2(A_{16},B_{16},D_{16})$	0	0	U_2	0	$2U_3$
$2(A_{26},B_{26},D_{26})$	0	0	U_2	0	$-2U_3$

由于每一层在其自己的空间范围内是宏观上均匀的，方程（13.3-71）的积分进一步简化为求和

$$\begin{aligned}
V_{iA} &= \sum_{k=1}^{N}W_k(z_{k+1}-z_k)\\
V_{iB} &= \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{N}W_k(z_{k+1}^2-z_k^2)\\
V_{iD} &= \frac{1}{3}\sum_{k=1}^{N}W_k(z_{k+1}^3-z_k^3)
\end{aligned} \qquad (13.3\text{-}72)$$

其中 z_i 由方程（13.3-79）定义，N 为层数，且

$$W_k = \begin{cases}\cos2\theta_k, i=1\\ \sin2\theta_k, i=2\\ \cos4\theta_k, i=3\\ \sin4\theta_k, i=4\end{cases} \qquad (13.3\text{-}73)$$

式中，θ_k 为第 k 层从层合板 x 轴到 1—方向的定位角。表 13.3-1 是对于由 N 层具有各种材料主方向的单一正交各向异性材料组成的层合板的刚度。

表 13.3-1 的刚度不是类似于单层板的转换刚度，即层合板的 x 轴相对于每层的 θ_k 是不变的。然而，转换刚度可由整块层合板转过一个角度 ϕ 得到，即用 $(\theta-\phi)$ 代替方程（13.3-70）中的 θ。例如

$$\overline{A}_{11} = U_1t + U_2\int\cos2(\theta-\phi)\mathrm{d}z + U_3\int\cos4(\theta-\phi)\mathrm{d}z \qquad (13.3\text{-}74)$$

利用两角之差的三角恒等式

$$\cos(\alpha-\beta) = \cos\alpha\cos\beta + \sin\alpha\sin\beta \qquad (13.3\text{-}75)$$

事实上 ϕ 和它的三角函数与 z 无关，我们看到

$$\overline{A}_{11} = U_1t + U_2V_{1A}\cos2\phi + U_2V_{2A}\sin2\phi + U_3V_{3A}\cos4\phi + U_3V_{4A}\sin4\phi \qquad (13.3\text{-}76)$$

式中，V_{iA} 是由方程（13.3-72）定义的。转换的拉伸刚度 $\overline{A}_{ij}$ 在表 13.3-2 中给出。转换的耦合刚度 $\overline{B}_{ij}$ 和转换的弯曲刚度 D_{ij}，除了依次用 V_{iB} 和 V_{iD} 代替 V_{iA} 之外，与表 13.3-2 具有相同的形式。

表 13.3-2　A_{ij}的转换方程

转换的拉伸刚度	常量	cos2ϕ	sin2ϕ	cos4ϕ	sin4ϕ
$\overline{A}_{11}$	U_1V_{0A}	U_2V_{1A}	U_2V_{2A}	U_3V_{3A}	U_3V_{4A}
$\overline{A}_{22}$	U_1V_{0A}	$-U_2V_{1A}$	$-U_2V_{2A}$	U_3V_{3A}	U_3V_{4A}
$\overline{A}_{12}$	U_4V_{0A}	0	0	$-U_3V_{3A}$	$-U_3V_{4A}$
$\overline{A}_{66}$	U_6V_{0A}	0	0	$-U_3V_{3A}$	$-U_3V_{4A}$
$2\overline{A}_{16}$	0	U_2V_{2A}	$-U_2V_{1A}$	$2U_3V_{4A}$	$-2U_3V_{3A}$
$2\overline{A}_{26}$	0	U_2V_{2A}	$-U_2V_{1A}$	$-2U_3V_{4A}$	$2U_3V_{3A}$

4.2　层合板刚度不变量的特殊结果

将研究几种特殊层合板以帮助理解方程（13.3-72）中V_i（A，B，D）的求和。由数学中想到，奇函数（反对称）在对称于原点的区间内积分等于零。同样偶函数（对称）在相同区间内的积分是有限数。即

$$\int_{-z}^{+z}(\text{奇函数})\mathrm{d}z=0\quad\int_{-z}^{+z}(\text{偶函数})\mathrm{d}z=\text{有限数}\tag{13.3-77}$$

式中，z为垂直于层合板平面的坐标。我们考察有定向层片的层合板，分别是：①z的奇函数；②z的偶函数；③z的随机函数；④π/N的增量，其中N为等厚层层数。

首先，对于单层定向角θ_k是z的奇函数，以定向角为$\pm\alpha$的两层角铺设层合板所表明的，$V_i(A,B,D)$中的下列积分项为奇函数

$$\cos p\theta(z)\quad\sin p\theta(1,z^2)$$

下列积分项为偶函数

$$\cos p\theta(1,z^2)\quad\sin p\theta(z)$$

式中，p为2或4。因而下列和值为零

$$V_{2A}=V_{4A}=V_{1B}=V_{3B}=V_{2D}=V_{4D}=0\tag{13.3-78}$$

因此，表13.3-1中的下列刚度为零

$$A_{16}=A_{26}=B_{11}=B_{22}=B_{12}=B_{66}=D_{16}=D_{26}=0\tag{13.3-79}$$

拉伸和弯曲刚度和正交各向异性材料的一样，但耦合刚度不全为零（仍有B_{16}和B_{26}）。其次，单层定向角θ_k是z的偶函数（对称），三层层合板所表明的，在方程（13.3-71）中V_i（A，B，D）的下列积分项为奇函数

$$\cos p\theta(z)\quad\sin p\theta(z)$$

下列积分项为偶函数

$$\cos p\theta(1,z^2)\quad\sin p\theta(1,z^2)$$

因而下列和值为零

$$V_{1B}=V_{2B}=V_{2B}=V_{4B}=0\tag{13.3-80}$$

因此，表13.3-1中所有耦合刚度B_{ij}为零，A_{ij}和D_{ij}与各向异性材料所具有的刚度相同。

如果单层定向角是z的随机函数，定义为$\overline{V}_i$单独的V_i（A，B，D）的空间平均值

$$\overline{V}_i=\frac{1}{\pi}\int_{-\pi/2}^{\pi/2}V_i\mathrm{d}\theta=\frac{1}{\pi}\int_{-\pi/2}^{\pi}\int_{-t/2}^{t/2}\begin{Bmatrix}\cos p\theta\\ \sin p\theta\end{Bmatrix}(1,z,z^2)\mathrm{d}z\mathrm{d}\theta\tag{13.3-81}$$

式中，p是偶数。互换积分次序得出

$$\overline{V}_i=\frac{1}{\pi}\int_{-t/2}^{t/2}\int_{-\pi/2}^{\pi/2}\begin{Bmatrix}\cos p\theta\\ \sin p\theta\end{Bmatrix}\mathrm{d}\theta(1,z,z^2)\mathrm{d}z\tag{13.3-82}$$

此时为零。当所有V_i（A，B，D）为零时，刚度中仅保留常数项。此外，因为

$$A_{11}=A_{22}=U_1t,A_{12}=U_4t,A_{66}=U_5t,A_{16}=A_{26}=0$$
$$B_{ij}=0,D_{ij}=\frac{A_{ij}t^2}{12}\tag{13.3-83}$$

以及$A_{11}-A_{12}=2A_{66}$，虽然层合板是宏观各向同性，但仍然是非均匀的，所以应力分布是不连续的且与各向同性材料不同。

对于有定向角差π/N的N层（$N>2$）等厚度层的层合板，V_{1A}的求和式为

$$V_{1A}=\left(\cos\frac{2\pi}{N}+\cos\frac{4\pi}{N}+\cdots+\cos2\pi\right)\frac{t}{N}\tag{13.3-84}$$

但是

$$\cos x+\cos2x+\cdots+\cos nx=\frac{\sin\left(n+\frac{1}{2}\right)x}{\sin\frac{x}{2}}-\frac{1}{2}\tag{13.3-85}$$

对于$x=2\pi/N$，此式为零。同样

$$V_{3A}=\left(\sin\frac{2\pi}{N}+\sin\frac{4\pi}{N}+\cdots+\sin2\pi\right)\frac{t}{N}\tag{13.3-86}$$

以及

$$\sin x+\sin2x+\cdots+\sin nx=\frac{\sin\frac{1+n}{2}x\sin\frac{n}{2}x}{\sin\frac{x}{2}}\tag{13.3-87}$$

对于$x=2\pi/N$，此式为零。同样，$V_{2A}=0$，因为对于$x=4\pi/N$时，方程（13.3-85）为零。同样$V_{4A}=0$。于是，因为变量项为零，A_{ij}是各向同性的，其值由方程（13.3-83）给出。然而，B_{ij}不等于零，所以这种类型的层合板不是真实的各向同性材料，而称为准各向同性，叠合顺序为$0/\pm\pi/3$，$\pi/2/\pi/4/0/-\pi/4$等时出现这种类型的层合板。其他更复杂的叠合顺序有各向同性的B_{ij}或各向同性的D_{ij}。

最后一个重要结果是积分转换刚度－旋转角曲线下由$\phi=0$到$\phi=2\pi$所包的面积，即层合板的一个完整旋转

$$\int_0^{2\pi}\overline{A}_{ij}\mathrm{d}\phi\tag{13.3-88}$$

当p为整数时，积分

$$\int_0^{2\pi}\begin{Bmatrix}\cos p\phi\\ \sin p\phi\end{Bmatrix}\mathrm{d}\phi\tag{13.3-89}$$

为零，它与ϕ无关．积分的平均值是对随机定向层合板和准各向同性层合板得到各向同性的A_{ij}。这些A_{ij}中包含着U_1，U_4和U_5，U_4依赖于U_1和U_5。因而，U_1和U_5成为正交各向异性层合板和正交各向异性材料的一个量度，即由于$\overline{A}_{ij}$的积分是常量，与层向的层合顺序无关。层合板有一常量度量值即U_1和U_5，它与$\overline{A}_{ij}$对ϕ曲线下面的面积有关。同样，可以证明$\overline{B}_{ij}$对ϕ曲线下面的面积为零，而$\overline{D}_{ij}$对ϕ曲线下面的面积为常数。

两个基本不变量U_1和U_5是层合板平均刚度的基本指标。对于各向同性材料，这些不变量简化成$U_1=Q_{11}$和$U_5=Q_{66}$，即拉伸刚度和剪切刚度。正交各向异性不变量U_1和U_5依次称为各向同性刚度和各向同性剪切刚度。这些"各向同性特性"是复合材料层合板最小刚度能力的一个实际度量。这些各向同性特性可以直接地与各向同性材料的性能以及其他正交各向异性层合板的性能相比较。

编写：梁　军（哈尔滨工业大学）
周振功（哈尔滨工业大学）
吴林志（哈尔滨工业大学）

第4章　复合材料细观力学分析

1　复合材料的有效弹性模量

1.1　微观力学的发展概况

复合材料微观力学的核心任务是建立复合材料结构在一定工况下的响应规律。为复合材料的优化设计、性能评价提供必要的理论依据及手段。复合材料细观力学最早期的工作可以认为对非均匀介质有效性能的预报。可以追溯到19世纪爱因斯坦关于由两种不同电介质组成的复合电介质的等效介电常数的预报问题。这类研究的基本问题可归结为：尽管研究的材料在细观或微观层次上是非均匀的，但总是可以设想存在一有效介质，该有效介质具有与实际非均匀材料同样的响应规律，即具有同样的宏观性能。那么，根据不同的非均匀材料预报它们的等效宏观性能就构成了细观力学最早期的研究工作。尽管预报多晶金属材料的有效性能也曾促进了非均匀材料有效性能预报理论的发展，但客观地说，则是由于20世纪60年代以来先进复合材料的发展及广泛应用，人们迫切需要一个精确的理论来确定两种或多种材料构成的复合材料如何能达到最佳的刚度、热物理特性等宏观性能，这些工程需要才真正地促进了复合材料有效性能预报理论研究的发展。这一领域的研究方法及基本体系已经相当完备，甚至很多人认为复合材料微观力学的研究等同于复合材料有效性能的预报。

随着复合材料的发展及广泛应用，人们越来越迫切地需要建立更合理完善的理论来预报复合材料的强度、断裂韧度等有关性能。与复合材料有效弹性模量相比，复合材料的强度问题是一个既复杂又困难的问题。通常，复合材料的强度与组分材料的基本特性、细观结构、受载方式以及损伤机理和破坏模式等因素有关。作为揭示材料细观损伤演化过程的基础，Hedgepeth提出的剪滞模型占据了十分重要的位置。应用此模型可以分析复合材料内部一断裂纤维周围的应力分布。因为能够得到由于部分纤维的破坏对其他未断裂纤维产生的效果，这就可以揭示复合材料的损伤演化规律。剪滞模型是一简单的近似模型，后来又出现一些改进的模型。

复合材料微观力学高速发展的另一动力来源于20世纪80年代中期以来陶瓷等脆性基体复合材料得到人们的广泛关注。陶瓷材料以其耐高温、耐磨、耐腐蚀而著称，但由于其断裂韧度较低的脆性性质限制了它们的广泛应用。随着纤维及晶须增韧陶瓷基复合材料的研制成功，人们发现通过一些途径可增加陶瓷材料的断裂韧度，而增韧效果同纤维与基体界面性能等细观结构参数密切相关。这样，揭示脆性基体复合材料的增韧机制，寻找具有最佳增韧效果的微结构组合，激发了许多力学工作者同材料科学工作者合作寻找正确的答案，这使得复合材料度观力学学科得到了进一步发展。

对复合材料有效刚度而言，尽管有许多问题尚未圆满解决，单从应用和工程角度，从理论和方法上较为成熟。然而，强度、损伤和断裂等性能研究，比其有效模量研究更复杂些，因此虽然人们投入了相当大的精力对复合材料损伤规律及强度、断裂韧度等性能进行研究，但远未达到令人满意的程度。研究的难点在于复合材料破坏过程的随机性及复杂性。

1.2　微观力学的研究内容及方法

复合材料细观力学研究的目的在于建立复合材料的宏观性能同其组分材料性能及微观结构之间的定量关系。它要揭示不同的材料组合具有不同宏观性能的内在机制。并回答诸如：为什么该种复合材料具有如此高的强度、刚度、断裂韧度等此类问题。同时，它主要的研究背景还在于根据工程需要选取合适的组分材料，设计最优的复合材料结构。对于传统的单相材料，可以针对不同的材料测得其宏观材料性能，并列表以供选择使用。而对于复合材料来说，其组分材料、含量、微观结构等参数稍有变化将导致复合材料宏观性能的变化。因此，试图通过实验测得所有材料组合的性能是既不现实的，也不可能的。从这一角度来看，复合材料微观力学是有明确的工程应用背景，是复合材料发展的重要理论基础。

除了预报复合材料有效性能的微观力学体系较为完善外，复合材料的强度、断裂韧度等性能预报的微观力学方法相当广泛，还未形成一完备的理论体系。但在建立正确的微观力学模型时，应遵循如下原则：首先应针对所研究的材料进行大量的定性或半定量的宏观性能及微观机制实验工作，以保证对材料在环境载荷作用下的响应有一清晰的认识，并搞清楚不同的组分材料及微观结构在材料响应中所起的作用。在此基础上，建立预报材料宏观性能的微观力学模型。应该注意的是，组分材料的性能，如纤维的强度往往具有较大的统计分散性。正是由于这种分散性导致了材料破坏过程十分复杂，已经断裂的纤维无疑会影响到尚未断裂纤维的完整性，这种相互作用是复合材料微观强度模型的复杂所在。如果能够考虑到组分材料的性能及微观结构的随机性以及它们之间的破坏相关性建立这一耗散结构的统计模型，相信可以正确预报材料的宏观性能，揭示复合材料微观结构的演化规律。

1.3　复合材料等效弹性模量

复合材料通常是有许多极细小的增强相与基体复合而成，在微观尺度上，它具有分区均匀的弹性性质。然而在宏观尺度上，复合材料在结构分析中的作用可以用一与其具有相同弹性性能的等效介质来取代，这一等效介质的弹性模量也被称为复合材料的有效弹性模量。通常在复合材料内部定义代表性体积单元，这一比组分材料尺寸大，比宏观材料尺寸小的体积单元，在外载作用下，其应变及响应等同于等效介质的应变及响应，据此，可以求得其有效弹性模量。

影响复合材料有效弹性模量的因素可分为两类，一类是复合材料中每一组分材料的弹性常数。另一类是复合材料内部的微结构特征．它包括夹杂（纤维、颗粒、晶须，空洞、裂纹等）的形状、几何尺寸、在基体中的分布和夹杂之间的相互作用。目前，考虑这两类因素的影响，研究复合材料有效性能的微观力学方法很多，大体上较为成熟的理论有：Eshelby等效夹杂理论，自洽理论，Mori－Tanaka方法，微分介质方法，以及利用变分原理求上、下限方法等。

复合材料的等效弹性常数张量 C^*_{ijkl} 与等效柔度张量 S^*_{ijkl} 分别定义为

$$\bar{\sigma}_{ij} = C^*_{ijkl}\bar{\epsilon}_{kl} \tag{13.4-1}$$

与

$$\bar{\epsilon}_{ij} = S^*_{ijkl}\bar{\sigma}_{kl} \tag{13.4-2}$$

其中，$\bar{\sigma}_{ij}$ 与 $\bar{\epsilon}_{ij}$ 为代表性单元内应力与应变的体积平均值。

在给定边界条件式（13.4-1）与式（13.4-2）情况下，利用散度定理易证明

$$C^*_{ijkl}\varepsilon^0_{kl} = c_0\bar{\sigma}^{(0)}_{ij} + \sum_{r=1}^{n} c_r\bar{\sigma}^{(r)}_{ij} = C^{(0)}_{ijkl}\varepsilon^0_{kl} + \sum_{r=1}^{n} c_r(C^{(r)}_{ijkl} - C^{(0)}_{ijkl})\bar{\varepsilon}^{(r)}_{kl} \tag{13.4-3}$$

$$S^*_{ijkl}\sigma^0_{kl} = c_0\bar{\varepsilon}^{(0)}_{ij} + \sum_{r=1}^{n} c_r\bar{\varepsilon}^{(r)}_{ij} = S^{(0)}_{ijkl}\sigma^0_{kl} + \sum_{r=1}^{n} c_r(S^{(r)}_{ijkl} - S^{(0)}_{ijkl})\bar{\sigma}^{(r)}_{kl} \tag{13.4-4}$$

式中，上标 (0) 代表复合材料的基体相，(r) 代表复合材料的第 r 类增强相，c_0 与 c_r 分别为基体相与第 r 增强相的体积比率，它们满足 $c_0 + \sum_{r=1}^{n} c_r = 1$。

2　自洽理论

20 世纪 50 年代 Hershey 和 Kroner 先后提出自洽方法（self-consistent method）研究多晶体材料的弹性性能，由于多晶体材料是由数目宏大的不同取向的单晶晶粒集合而成，他们认为可以把多晶体中的单晶颗粒看作为嵌入具有多晶体宏观力学性能的无限大均匀介质中的一个夹杂。

自洽方法的基本思想很简单，如图 13.4-1 所示。在计算夹杂内部应力场时，为了考虑其他夹杂的影响，认为这一夹杂单独处于一有效介质中，而夹杂周围有效介质的弹性常数恰好就是复合材料的弹性常数。下面我们讨论这一方法在单向排列短纤维增强复合材料中的应用。设复合材料中的基体与纤维的弹性常数张量为 L_2 与 L_1，复合材料的有效弹性常数张量为 L。在自洽模型下，复合材料中的短纤维可以看作为嵌入弹性模量为 L 的均匀介质的一个椭球形夹杂，根据 Eshelby 的等效夹杂理论，在远场均匀应力 $\bar{\sigma}$ 的作用下夹杂内的应力为

$$\sigma_1 = L(\bar{\varepsilon} + \varepsilon^{pt} - \varepsilon^*) = \bar{\sigma} + L(S - I)\varepsilon^* \tag{13.4-5}$$

式中，S 为 Eshelby 张量；I 为四阶单位张量；$\bar{\varepsilon}$ 为没有夹杂存在时上述均匀介质中的应变；ε^{pt} 和 ε^* 分别为夹杂存在引起的扰动应变和本征应变。

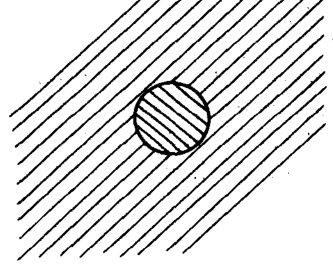


图 13.4-1　自洽模型

为了表征夹杂外部材料对夹杂变形的约束作用，Hill 引入一个约束张量 L^*，它满足

$$\sigma_1 - \bar{\sigma} = -L^*(\varepsilon_1 - \bar{\varepsilon}) = -L^*\varepsilon^{pt} = -L^*S\varepsilon^* \tag{13.4-6}$$

式中，ε_1 为夹杂中的应变。比较式 (13.4-5) 与式 (13.4-6)，我们可以得到

$$L^*S = L(I - S) \tag{13.4-7}$$

由上式可以得到

$$S = PL \tag{13.4-8}$$

其中

$$P = (L^* + L)^{-1} \tag{13.4-9}$$

对于两相复合材料，它们各相的平均扰动应力与平均扰动应变应分别满足自平衡条件

$$C_1(\bar{\sigma}_1 - \bar{\sigma}) + C_2(\bar{\sigma}_2 - \bar{\sigma}) = 0$$
$$C_1(\bar{\varepsilon}_1 - \bar{\varepsilon}) + C_2(\bar{\varepsilon}_2 - \bar{\varepsilon}) = 0 \tag{13.4-10}$$

式中，$\bar{\sigma}_1$，$\bar{\varepsilon}_1$ 与 $\bar{\sigma}_2$，$\bar{\varepsilon}_2$ 分别为夹杂相与基体相中的平均应力和应变，C_1 与 C_2 则为它们的体积比率。因为

$$\bar{\sigma} = \overline{L\varepsilon} = L(C_1\bar{\varepsilon}_1 + C_2\bar{\varepsilon}_2) \tag{13.4-11}$$

则式 (13.4-10) 的第一式可以写作

$$C_1(\bar{\sigma}_1 - L\bar{\varepsilon}_1) + C_2(\bar{\sigma}_2 - L\bar{\varepsilon}_2) = 0 \tag{13.4-12}$$

当复合材料中的夹杂相呈单向排列时，式 (13.4-6) 中夹杂内的应力与应变 σ_1 与 ε_1 即为 $\bar{\sigma}_1$ 与 $\bar{\varepsilon}_1$，于是我们有

$$\bar{\sigma}_1 - \bar{\sigma} = L^*(\bar{\varepsilon} - \bar{\varepsilon}_1) \tag{13.4-13}$$

将上式代入式 (13.4-10) 中可以得到

$$\bar{\sigma}_2 - \bar{\sigma} = L^*(\bar{\varepsilon} - \bar{\varepsilon}_2) \tag{13.4-14}$$

由此可见在自洽模型下基体相与夹杂相具有完全对等的关系。将关系式

$$\bar{\sigma}_1 = L_1\bar{\varepsilon}_1,\quad \sigma_2 = L_2\bar{\varepsilon}_2 \tag{13.4-15}$$

代入式 (13.4-13) 与式 (13.4-14) 中，就得到

$$(L^* + L_1)\bar{\varepsilon}_1 = (L^* + L_2)\bar{\varepsilon}_2 = (L^* + L)\bar{\varepsilon} = P^{-1}\bar{\varepsilon} \tag{13.4-16}$$

若令

$$\bar{\varepsilon}_1 = A_1\bar{\varepsilon},\quad \bar{\varepsilon}_2 = A_2\bar{\varepsilon} \tag{13.4-17}$$

其中 A_1 与 A_2 被称为“集中因子张量”，它们的逆分别为

$$A_1^{-1} = P(L^* + L_1) = I + P(L_1 - L)$$
$$A_2^{-1} = P(L^* + L_2) = I + P(L_2 - L) \tag{13.4-18}$$

这样，式 (13.4-12) 可以表示成

$$C_1(L_1 - L)A_1 + C_2(L_2 - L)A_2 = 0 \tag{13.4-19}$$

即

$$C_1[(L_1 - L)^{-1} + P]^{-1} + C_2[(L_2 - L)^{-1} + P]^{-1} = 0 \tag{13.4-20}$$

将上式求逆后得到

$$C_1(L - L_2)^{-1} + C_2(L - L_1)^{-1} = P \tag{13.4-21}$$

与上式对偶的关系为

$$C_1(M - M_2)^{-1} + C_2(M - M_1)^{-1} = Q \tag{13.4-22}$$

其中 M_1，M_2 与 M 分别为 L_1，L_2 与 L 的逆，是材料的柔度张量。同时，有

$$Q = L^*S \tag{13.4-23}$$

需要指出的是，尽管自洽方法能成功地用于多晶体材料的宏观性能的研究，但在将其用于多相（夹杂）复合材料的等效模量的计算时却存在缺陷。例如，Budiansky 指出当离散相为空穴时，按自洽方法计算的等效剪切模量为

$$\mu = \frac{3(1 - 2C_1)}{1 - C_1}\mu_0 \tag{13.4-24}$$

式中，C_1 为空穴的体积分数；μ_0 为基体的剪切模量。于是由上式推得，当 $C_1 = 0.5$ 时，$\mu = 0$，显然这个解是错误的。造成这一问题的原因是自洽模型在几何形态上与实际复合材料有较大的差别，由于自洽模型仅考虑了单夹杂与周围有效介质的作用，因而当夹杂体积分数或裂纹密度较大时，这一模型预报的有效弹性模量过高（含硬夹杂）或过低（含软夹杂）。特别是当夹杂与基体的弹性常数相差较大时，这一偏差更加显著。对于微裂纹随机取向的非均匀体，当微裂纹密度为 9/16 时，自洽模型预报的有效弹性模量为零。为了克服这一弱点，Kerner 提出了广义自洽模型，如图 13.4-2 所示，广义自洽模型是由夹杂、基体壳和有效介质构成的。而夹杂体积与基体壳外边界所围成体积比恰好是复合材料的夹杂体积份数。

与自洽模型相比，广义自洽模型似乎更合理一些。其主要原因有两点：①由于广义自洽模型考虑了夹杂、基体壳和

有效介质间的相互作用，因而使得相的“相对密度”处于平衡，即有效介质内不仅含有夹杂，而且夹杂周围还附有一层适当的基体；②广义自洽模型放宽了相之间的界面约束。但是这种模型也带来了解题难度的提高。

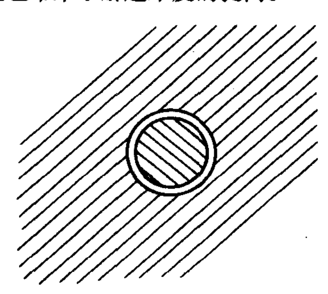


图 13.4-2 广义自洽模型

3 微分法

1952年 Roscoe 在研究悬浊液体的性质时提出微分等效介质的概念。20世纪70年代 Boucher 与 Mclaughlin 等人发展了这一方法，并将其应用于研究复合材料的有效弹性模量。微分等效介质理论首先假设有一体积为 V_0 的均质基体材料，它的弹性常数张量为 L_0。从这一均匀介质中取出体积为 δV 的材料。同时均匀地在该介质中嵌入同样体积的增强相材料，这时所形成的复合材料的等效弹性模量为 $L_0+\delta L$，将其用具有相同弹性模量的均匀介质来代替，然后继续上述“取出—添入”的过程，直至在复合材料中增强相的含量达到所要求的体积比率为止。

现设在某一时刻复合材料的增强相体积比率为 C_1，等效弹性模量为 L，经过一个取出与添入的过程后 C_1 增至 $C_1+\delta C_1$，模量 L 增至为 $L+\delta L$。在这一时刻，复合材料内的平均应力与平均应变满足如下关系

$$\bar{\sigma}=(L+\delta L)\bar{\varepsilon} \tag{13.4-25}$$

式中

$$\begin{aligned}\bar{\varepsilon}&=\frac{1}{V_0}\int_{V_0-\delta V}\varepsilon\mathrm{d}v+\frac{1}{V_0}\int_{\delta V}\varepsilon\mathrm{d}v\\ \bar{\sigma}&=\frac{1}{V_0}L\int_{V_0-\delta V}\varepsilon\mathrm{d}v+\frac{1}{V_0}L_1\int_{\delta V}\varepsilon\mathrm{d}v\end{aligned} \tag{13.4-26}$$

这里 δV 为取出与添入的材料的体积，L_1 为添入的增强相的弹性模量。将式（13.4-26）代入式（13.4-25）中可以得到

$$\delta L\bar{\varepsilon}=\frac{1}{V_0}\int_{\delta V}(L_1-L)\varepsilon\mathrm{d}v \tag{13.4-27}$$

从上节的讨论中我们知道，当弹性模量为 L_1 的椭球形夹杂嵌入弹性模量为 L 的均匀介质中，在外应变场 $\bar{\varepsilon}$ 作用下，夹杂的应变值为

$$\varepsilon=A\bar{\varepsilon} \tag{13.4-28}$$

其中 A 为应变集中因子张量，即

$$A=[I+SL^{-1}(L_1-L)]^{-1} \tag{13.4-29}$$

这样，式（13.4-27）变为

$$\delta L=(L_1-L)\bar{A}\frac{\delta V}{V_0} \tag{13.4-30}$$

式中，$\bar{A}$ 为不同取向的增强相颗粒的 A 值的平均值。

同时，我们注意到在取出与添入 δV 时，取出的部分中含有体积为 $C_1\delta V$ 的增强相材料，因此在添入 δV 后复合材料中实际的增强相材料体积为

$$V_0(C_1+\delta C_1)=V_0C_1+\delta V-C_1\delta V \tag{13.4-31}$$

经整理为

$$\frac{\delta V}{V_0}=\frac{\delta C_1}{1-C_1} \tag{13.4-32}$$

将其代入式（13.4-30）中，并令 $\delta C_1\to 0$，我们得到

$$\frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}C_1}=\frac{1}{1-C_1}(L_1-L)\bar{A} \tag{13.4-33}$$

式（13.4-33）与式（13.4-29）就构成了确定等效弹性模量 L 的微分方程。它们的初始条件为

$$L|_{C_1=0}=L_0 \tag{13.4-34}$$

同样，用微分法确定复合材料的有效弹性柔度的微分方程为

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}C_1}=\frac{1}{1-C_1}(S_1-S)\bar{B} \tag{13.4-35}$$

$$S|_{C_1=0}=S_0 \tag{13.4-36}$$

式中，$\bar{B}$ 和 $\bar{A}$ 一样，均可由自洽模型或其他方法确定。

对于球形颗粒增强复合材料，上述微分方程可以化为

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}K}{\mathrm{d}C_1}&=\frac{K_1-K}{1-C_1}\frac{K+K^*}{K_1+K^*}\\ \frac{\mathrm{d}\mu}{\mathrm{d}C_1}&=\frac{\mu_1-\mu}{1-C_1}\frac{\mu+\mu^*}{\mu_1+\mu^*}\end{aligned} \tag{13.4-37}$$

式中，K 与 μ 分别为复合材料的体积弹性模量与等效剪切弹性模量；K_1 与 μ_1 为增强相材料的相应弹性模量；K^* 和 μ^* 为引入的约束张量，即

$$K^*=\frac{4}{3}\mu,\mu^*=\frac{1}{6}\mu\frac{9K+8\mu}{K+2\mu} \tag{13.4-38}$$

问题的初始条件为

$$K|_{C_1=0}=K_0,\quad \mu|_{C_1=0}=\mu_0 \tag{13.4-39}$$

式中 K_0 与 μ_0 为基体材料的体积与剪切弹性模量。方程（13.4-37）与方程（13.4-38）是高度非线性且耦合的微分方程，求解比较困难。但是如果我们近似的取

$$K^*=\frac{4}{3}\mu_0,\mu^*=\frac{1}{6}\mu_0\frac{9K_0+8\mu_0}{K_0+2\mu_0} \tag{13.4-40}$$

就可以用分离变量的方法求得微分方程（13.4-37）的近似显式解为

$$\begin{cases}K=K_0+\dfrac{C_1(K_1-K_0)}{1+(1-C_1)(K_1-K_0)/(K_0+K^*)}\\ \mu=\mu_0+\dfrac{C_1(\mu_1-\mu_0)}{1+(1-C_1)(\mu_1-\mu_0)/(\mu_0+\mu^*)}\end{cases} \tag{13.4-41}$$

Hashin 计算了含微裂纹非均匀体的有效弹性模量。从计算结果来看，对于微裂纹随机分布的三维情况，自洽理论与微分法之间差别很大。自洽理论预报的有效弹性模量在裂纹密度为9/16时降为零，而微分法的结果却随着裂纹密度的增加而逐渐地减小，见图 13.4-3。

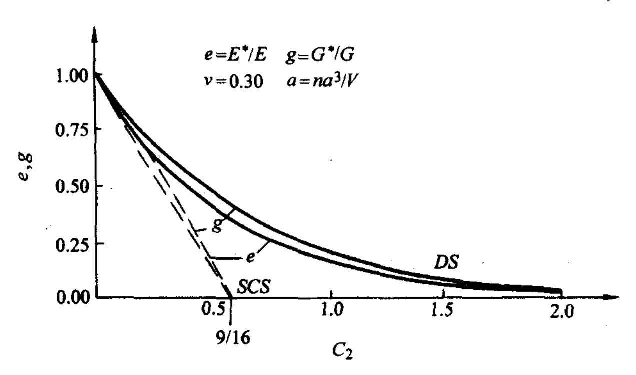


图 13.4-3 含裂纹体弹性模量的两种方法结果比较

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

4 Mori – Tanaka 方法

1973 年 Mori 和 Tanaka 在研究弥散硬化材料的加工硬化时，提出求解材料内部平均应力的背应力方法，即 Mori – Tanaka 法。由于这个方法运算简单，同时在一定程度上计及了复合材料中夹杂相之间的相互作用，近年来受到广泛的应用，成为处理各种非均质复合材料性能的有效手段之一。

设给定的复合材料在其边界上受到远场均匀的应力 σ^0 的作用。另外有一形状相同的均质材料，其弹性性质与上述复合材料的基体弹性性质相同，在同样的外力作用下它的本构关系为

$$\sigma^0 = L_0\varepsilon^0 \tag{13.4-42}$$

式中，L_0 为基体材料的弹性常数张量。由于夹杂相的存在，实际复合材料基体的平均应变不同于 ε_0，将由夹杂相间的相互作用产生一个扰动应变 $\tilde{\varepsilon}$。这样，复合材料基体中的平均应力为

$$\sigma^{(0)} = \sigma^0 + \tilde{\sigma} = L_0\ (\varepsilon^0 + \tilde{\varepsilon}) \tag{13.4-43}$$

显然，基体中应力的扰动部分为

$$\tilde{\sigma} = L_0\varepsilon \tag{13.4-44}$$

由于材料弹性性质的差别，在外力场作用下复合材料夹杂相内的平均应力与平均应变又不同于基体内的相应平均值，它们的差值为 σ' 与 ε'。这个在基体平均背应力 $\sigma^0 + \bar{\sigma}$ 基础上的夹杂的应力扰动问题可以用 Eshelby 等效夹杂原理来处理，即

$$\begin{aligned}\sigma^{(1)} &= \sigma^0 + \tilde{\sigma} + \sigma' = L_1(\varepsilon^0 + \tilde{\varepsilon} + \varepsilon^*) \\ &= L_0(\varepsilon^0 + \tilde{\varepsilon} + \varepsilon' - \varepsilon^*)\end{aligned} \tag{13.4-45}$$

式中，L_1 为夹杂相的弹性常数张量；ε^* 为夹杂的等效本征应变；σ' 与 ε' 为由于单个夹杂的存在引起的扰动应力与应变。沿用 Eshelby 的推导结果有

$$\varepsilon' = S\varepsilon^* \tag{13.4-46}$$

这里 S 为 4 阶 Eshelby 张量。它与基体的弹性性质及夹杂的形状有关。由式（13.4-45）与式（13.4-46）可求得

$$\sigma' = L_0(\varepsilon' - \varepsilon^*) = L_0(S - I)\varepsilon^* \tag{13.4-47}$$

式中，I 为 4 阶单位张量。

根据复合材料的体积平均应力应等于其远场作用的均匀应力 σ^0，得

$$\sigma^0 = (1 - C_1)\sigma^{(0)} + C_1\sigma^{(1)} \tag{13.4-48}$$

式中，C_1 为夹杂相的体积比率。利用式（13.4-43）与式（13.4-45），我们有

$$\tilde{\sigma} = -C_1\sigma' \tag{13.4-49}$$

及

$$\tilde{\varepsilon} = -C_1(\varepsilon' - \varepsilon^*) = -C_1(S - I)\varepsilon^* \tag{13.4-50}$$

将式（13.4-46）与式（13.4-50）分别代入式（13.4-45）中，可以解得

$$\varepsilon^* = A\varepsilon^0 \tag{13.4-51}$$

式中

$$A = \{L_0 + (L_1 - L_0)[C_1 I + (1 - C_1)S]\}^{-1}(L_0 - L_1) \tag{13.4-52}$$

同样，对于复合材料内部的体平均应变场 $\bar{\varepsilon}$ 有

$$\bar{\varepsilon} = (1 - C_1)\varepsilon^{(0)} + C_1\varepsilon^{(1)} = \varepsilon^0 + C_1\varepsilon^* = (I + C_1 A)L_0^{-1}\sigma^0 \tag{13.4-53}$$

于是就可以得到复合材料的等效弹性模量为

$$L = L_0\ (I + C_1 A)^{-1} \tag{13.4-54}$$

从式中可见，这是一个关于 L 的显函表达式，求解非常简单。

从上面的分析可见，Mori – Tanaka 方法在一定程度上反映了随机分布的夹杂之间的相互作用，同时其方法简便、概念明确，因而在微观力学中获得许多应用。但应该指出，在这一方法中 Eshelby 张量 S 是为嵌入无限大基体的单个夹杂建立的。而对于具有有限夹杂体积含量的复合材料来说，包围每一个夹杂的，实际上是基体与其他夹杂的混合体，因此说 Mori – Tanaka 法计及夹杂相之间的相互作用较弱。图 13.4-4 清楚地给出了三种方法对等效剪切模量的计算值与实验数据的对照曲线，其中广义自洽模型（三相模型）的结果与实验点吻合较好，说明它能够较真实地反映出含夹杂非均匀介质的微结构特征。

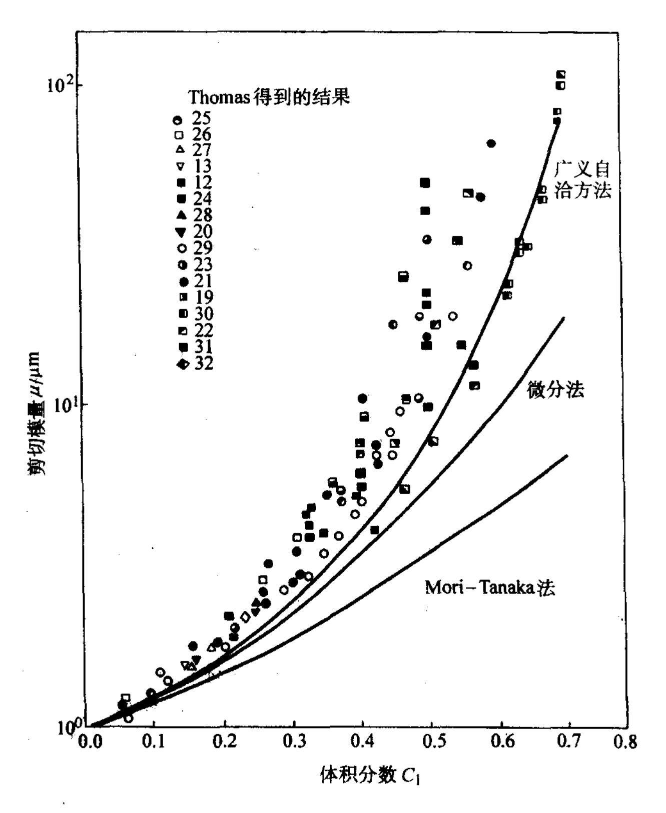


图 13.4-4　三种方法得到的剪切模量随纤维体积分数变化的比较曲线

5　复合材料有效弹性模量的上、下限

5.1　Voigt 和 Reuss 的上、下限

计算复合材料等效弹性模量的最为简单的方法是所谓的混合律。混合律的基础就是 Voigt 的等应变假设与 Reuss 的等应力假设。Voigt 等应变假设认为，复合材料的各组分相中的应变是相等的等于外加应变 ε^0_{ij}。Reuss 的等应力假设则认为，复合材料内的应力是均匀的，其值为 σ^0_{ij}。

早在 1889 年 Voigt 就根据晶体内常应变假设研究了多晶体有效模量的问题。设复合材料的各组成相都是各向同性材料，给定远场应变为 ε^0_{ij}，由式（13.4-3）我们得到复合材料的有效体积模量 K^*_v 和剪切模量 G^*_v 为

$$K^*_v = \sum_{i=0}^{N} C_i K_i \tag{13.4-55}$$

$$G^*_v = \sum_{i=0}^{N} C_i G_i \tag{13.4-56}$$

式中，K_i，G_i 和 C_i 分别为第 i 相材料的体积模量，剪切模量和体积分数，而 N 为相的数目。同样，在给定远场应力 σ^0_{ij} 的情况下，根据 Reuss 假设以及式（13.4-4），我们有

$$K^*_R = \left(\sum_{i=0}^{N}\frac{C_i}{K_i}\right)^{-1} \tag{13.4-57}$$

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

$$G_R^* = (\sum_{i=0}^{N} \frac{C_i}{G_i})^{-1} \tag{13.4-58}$$

式中，K_R^* 和 G_R^* 分别为 Reuss 理论中多晶体的有效体积模量和剪切模量。可以看出，Voigt 近似与 Reuss 近似分别对应于刚度系数与柔度系数的混合律。一般来说，混合律给出的解是比较粗糙和近似的，但是它也能适用于某些场合。例如对于长纤维增强复合材料沿纤维方向的拉伸刚度，Voigt 假设能给出较为令人满意的结果。

5.2 Hashin 和 Shtrikman 的上、下限

对于各向异性非均匀体，Hashin 和 Shtrikman 采用变分法研究了应变能的极值条件。其基本思想是：①选择一个几何形状和边界条件都相同的参考介质，但该介质是各向同性的均匀体；②将非均匀体的位移场、应力场和弹性模量分解成相应的参考介质量和扰动量；③通过边界条件和内部的约束条件给出非均匀体、应变能的极值条件。根据这一思想，Hashin 和 Shtrikman 研究了多相复合材料有效弹性模量的上、下限问题。

设有一 n 相统计均匀各向同性复合材料，它的第 r 相的体积与弹性模量分别为V_r 与 $L_r(r=1,2,\cdots,n)$。取一均匀的各向同性比较材料，它的弹性模量为 L_0，与上述复合材料受到相同的远场均匀位移边界条件的作用，根据前面的讨论，我们知道，只要在该比较材料中作用适当的分布体力，复合材料中的弹性场就可以在该比较材料中实现。现在设在上述位移边界条件下比较材料的应变场为 ε，相应的满足自平衡条件的应力场为

$$\sigma^* = L_0\varepsilon + \tau \tag{13.4-59}$$

这里 τ 称为应力极化（polarization）张量，它与比较材料内的分布体力有关。显然，如果在第 r 相中极应力为 $\tau=(L_r-L_0)$，上述应力与应变场 σ^* 与 ε 就是问题的精确解。否则 τ 与对应的σ^* 与 ε 为近似场，一般来说，要得到精确的应力与应变场是相当困难的，特别是在除了夹杂相的体积比率外，不知道复合材料内部夹杂的具体分布形态的情况下更是如此。这时我们可引人近似，假设极应力 τ 是分片均匀的，在体积 V_r 内有

$$\tau_r = (L_r - L_0)\bar{\varepsilon}_r \tag{13.4-60}$$

式中，$\bar{\varepsilon}_r$ 为 ε 在 V_r 内的平均值。将上式代入式（13.4-59）中，在 V_r 内我们有

$$\sigma_r^* = L_r\bar{\varepsilon}_r + L_0\varepsilon'_r \tag{13.4-61}$$

式中，$\varepsilon'_r=\varepsilon-\bar{\varepsilon}_r$。

根据最小势能原理，对于任意给定的满足位移边界条件的应变场 ε 我们有

$$V = \frac{1}{2}\bar{\varepsilon}L\bar{\varepsilon}V \leqslant \frac{1}{2}\sum_{r=1}^{N}\int_{v_r}\varepsilon L_r\varepsilon\mathrm{d}v \tag{13.4-62}$$

上式中 $\bar{\varepsilon}$ 为复合材料的平均应变，L 为它的等效弹性模量。

根据虚功原理，我们有恒等式

$$\frac{1}{2}\int_{v}\sigma^*(\bar{\varepsilon}-\varepsilon)\mathrm{d}v = 0 \tag{13.4-63}$$

这样在式（13.4-62）的右边叠加式（13.4-63）的左端项并不改变不等式的值。利用式（13.4-61）并经过一系列运算可以得到

$$\frac{1}{2}\bar{\varepsilon}L\bar{\varepsilon}V \leqslant \frac{1}{2}\sum_{r=1}^{N}v_r\bar{\varepsilon}L_r\bar{\varepsilon}_r - \frac{1}{2}\sum_{r=1}^{N}\int_{v_r}\varepsilon'_r(L_0-L_r)\varepsilon'_r\mathrm{d}v \tag{13.4-64}$$

引入应变集中因子 $\bar{A}_r$，使

$$\bar{\varepsilon}_r = \bar{A}_r\bar{\varepsilon} \tag{13.4-65}$$

显然我们有

$$\sum_{r=1}^{N}C_r\bar{A}_r = I \tag{13.4-66}$$

式中，I 为单位张量，于是式（13.4-64）可以表示为

$$\bar{\varepsilon}(L-\bar{L})\bar{\varepsilon} \leqslant -\frac{1}{v}\sum_{r=1}^{N}\int_{v_r}\varepsilon'_r(L_0-L_r)\varepsilon'_r\mathrm{d}v \tag{13.4-67}$$

式中

$$\bar{L} = \sum_{r=1}^{N}C_rL_r\bar{A}_r \tag{13.4-68}$$

由上式可见，若 L_0 足够大，使$L_0-L_r(r=1,2,\Lambda,n)$半正定，那么就恒有 $L\leqslant\bar{L}$；反之若 L_0 足够小。使 L_0-L_r 一半负定，便有 $L\geqslant\bar{L}$。

下面我们来确定在近似极应力 τ 场下复合材料的应变 ε。将与近似场 τ 对应的位移记为 $\hat{u}$，利用各向同性材料的格林函数解 $G_{ij}(x,x')$，可以将 $\hat{u}$ 表示成如下的积分

$$\hat{u}_i(x) = \int_{v}G_{ij}\tau_{jk,k}\mathrm{d}v \tag{13.4-69}$$

与此同时，为确保外部的位移边界条件能得到满足，需要在于 $\hat{u}_i$ 对应的近似应变场上叠加一均匀的应变场ε^l，使

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(\hat{u}_{i,j}+\hat{u}_{j,i}) + \varepsilon_{ij}^l \tag{13.4-70}$$

将分片均匀的极应力场 τ 代人列式（13.4-69）与式（13.4-70）中，可以证明

$$\bar{\varepsilon}_r = -P_0\tau_r + \varepsilon^L + P_0(L_0-L_r)\bar{\varepsilon}_r + \varepsilon^L \tag{13.4-71}$$

这里

$$P_0 = (L_0^* + L_0)^{-1} \tag{13.4-72}$$

$$L_0^* = K_0^*\delta_{ij}\delta_{kl} + \mu_0^*(\delta_{ik}\delta_{jl}+\delta_{il}\delta_{jk}-\frac{2}{3}\delta_{ij}\delta_{kl}) \tag{13.4-73}$$

式中

$$K_0^* = \frac{4}{3}\mu_0, \mu_0^* = (\frac{1}{\mu_0}+\frac{10}{9K_0+8\mu_0})^{-1} \tag{13.4-74}$$

K_0 与 μ_0 是比较材料的体积弹性模量与剪切模量。由式（13.4-74）可以解得

$$\bar{\varepsilon}_r = A_r\varepsilon^L \tag{13.4-75}$$

式中

$$A_r = [I+P_0(L_r-L_0)]^{-1} \tag{13.4-76}$$

这样，复合材料的体平均应变为

$$\bar{\varepsilon} = \sum_{r=1}^{N}C_r\bar{\varepsilon}_r = \sum_{r=1}^{N}C_rA_r\varepsilon^L \tag{13.4-77}$$

由此可得

$$\varepsilon^L = (\sum_{r=1}^{N}C_rA_r)^{-1}\bar{\varepsilon} \tag{13.4-78}$$

将上式代回到式（13.4-75）中，并与式（13.4-65）进行比较，便有

$$\bar{A}_r = A_r(\sum_{r=1}^{N}C_rA_r)^{-1} \tag{13.4-79}$$

于是根据式（13.4-68），我们得到

$$\begin{aligned}\bar{L} &= \sum_{r=1}^{N}C_rL_rA_r(\sum_{r=1}^{N}C_rA_r)^{-1} \\ &= \sum_{r=1}^{N}C_r(L_0^*+L_r)A_r(\sum_{r=1}^{N}C_rA_r)^{-1} - L_0^*\end{aligned} \tag{13.4-80}$$

经恒等变换后不难证明

$$(L_0^*+L_r)A_r = L_0^* + L_0 \tag{13.4-81}$$

利用这一结果，最后式（13.4-80）可简化为

$$\bar{L} = [\sum_{r=1}^{N}C_r(L_0^*+L_r)^{-1}]^{-1} - L_0^* \tag{13.4-82}$$

各向同性组分材料的弹性常数张量 L_0 和 L_r 可以由它们的体

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

积弹性模量和剪切弹性模量 K_0，μ_0 与 K_r，μ_r 来表示。若我们取 K_0 等于各相材料中 K_r 的最大值，即 K_{max}，μ_0 等于各相材料中 μ_r 的最大值，即 μ_{max}。那么由式（13.4-82）得到复合材料的等效体积弹性模量 K 与等效剪切模量 μ 的上限值为

$$K \leqslant [\sum_{r=1}^{N} C_r (K_0^* + K_r)^{-1}]^{-1} - K_0^*$$
$$\mu \leqslant [\sum_{r=1}^{N} C_r (\mu_0^* + \mu_r)^{-1}]^{-1} - \mu_0^* \tag{13.4-83}$$

式中

$$\begin{cases} K_0^* = \dfrac{4}{3}\mu_{max} \\ \mu_0^* = \dfrac{3}{2}\left(\dfrac{1}{\mu_{max}} + \dfrac{10}{9K_{max} + 8\mu_{max}}\right) \end{cases} \tag{13.4-84}$$

同理，若取 K_0 与 μ_0 分别等于复合材料各相中最小的 K_r 与 μ_r 值，即 $K_0 = K_{min}$ 与 $\mu_0 = \mu_{min}$，就可以得到 K 与 μ 的下限值为

$$K \geqslant [\sum_{r=1}^{N} C_r (K_0^* + K_r)^{-1}]^{-1} - K_0^*$$
$$\mu \geqslant [\sum_{r=1}^{N} C_r (\mu_0^* + \mu_r)^{-1}]^{-1} - \mu_0^* \tag{13.4-85}$$

这里

$$\begin{cases} K_0^* = \dfrac{4}{3}\mu_{min} \\ \mu_0^* = \dfrac{3}{2}\left(\dfrac{1}{\mu_{min}} + \dfrac{10}{9K_{min} + 8\mu_{min}}\right) \end{cases} \tag{13.4-86}$$

与上节讨论的 Voigt 与 Reuss 上、下限相比，上述 Hashin-Shtrikman 上，下限的精度明显大为提高，是目前较为理想的上、下限公式。

6 复合材料强度的微观力学分析

复合材料的强度问题一直是人们关注的热点问题之一。由于问题的复杂性，如复合材料的强度与组分材料的基本特性（延性还是脆性）、微观结构、损伤机理及演化形式、失效模式、加载路径等因素有关，因而这一领域内的研究进展非常缓慢。下面，仅就一些典型复合材料结构的强度问题进行讨论。

6.1 单向连续纤维增强复合材料的拉伸

单向纤维增强复合材料随外部载荷的增加，其变形基本分为四个阶段。纤维和基体的弹性变形；纤维继续弹性变形但基体出现塑性变形；纤维与基体都出现塑性变形；纤维断裂，继而复合材料断裂。上述四个阶段的存在与否取决于纤维与基体相对的脆性或韧性。脆性纤维可能不出现第 3 阶段变形，而脆性基体可能不存在第 2 或第 3 阶段。考虑 Kelly 和 Davies 所给出的一种简单模型。在他们的模型中，假定所有纤维具有相同的强度，并且纤维的变形控制着材料的破坏，即假定纤维比基体脆。图 13.4-5 所示的纤维与基体的应力-应变曲线，对于说明确定复合材料强度是有用的。当单向连续纤维增强复合材料沿纤维方向拉伸时，假定纤维与基体间界面结合完好，并且二者具有相同的拉伸应变。这时，复合材料的极限强度为

$$\sigma_{cmax} = \sigma_{fmax} V_f + (\sigma_m)_{\varepsilon fmax}(1 - V_f) \tag{13.4-87}$$

式中，σ_{fmax} 为纤维的最大拉伸应力；$(\sigma_m)_{\varepsilon fmax}$ 为基体应变等于纤维最大拉伸应变时的基体应力；V_f 为纤维的体积分数。应该说明的是，上述由纤维控制复合材料破坏的强度公式是在纤维体积分数大于某一特征值的条件下得到的。

方程（13.4-87）是在所有纤维具有相同强度值的条件下得到的。实际上，纤维的强度不可能完全相同，通常它们符合某种分布形式，如 Weibull 分布或正态分布等。由于纤维的强度具有一定的分散性，许多较弱的纤维在较低载荷，甚至在加工过程中就已经断裂。这样，由于应力集中的影响，断裂点周围的纤维将承担较大的载荷。如果能够正确地确定断裂点附近纤维所承受的载荷，就能正确地确定材料的损伤演化过程，并进而预报复合材料的强度。无疑这是一个十分复杂的力学问题。Rosen 根据 Gucer 和 Gurland 的最弱环模型提出了纤维与基体间界面剪力传递的有效特征长度和载荷均匀分担模型。该理论认为，当复合材料中的某根纤维断裂后，它周围的纤维将平均承担外部载荷。使用 Rosen 的模型，预报的复合材料强度值明显高于实验数据。由于在断裂纤维附近处存在着应力集中影响，因此载荷均匀分担模型具有一定的局限性。为此，许多学者提出了局部载荷分担模型。

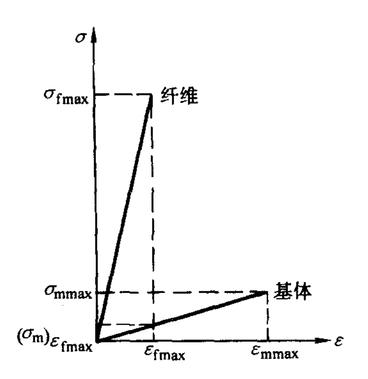


图 13.4-5 纤维和基体的应力-应变示意图

6.2 单向连续纤维增强复合材料的压缩

根据纤维增强复合材料受压时光弹性应力图上的周期条纹显示复合材料的破坏形式，Rosen 提出了微观弹性失稳模式。通常，纤维屈曲的形式有两种，即纤维对称于纤维间的中线形成的“横向”或“拉伸”型屈曲以及纤维反对称于纤维间的中线形成的”剪切”型屈曲，如图 13.4-6 所示。采用能量法及设定的变形场，可确定两种屈曲形式所对应的屈曲临界载荷。它们可表示为

$$\sigma_{cmax} = 2V_f\sqrt{\frac{V_f E_m E_f}{3(1 - V_f)}} \quad \text{拉伸型}$$
$$\sigma_{cmax} = \frac{G_m}{1 - V_f} \quad \text{剪切型} \tag{13.4-88}$$

式中，σ_{cmax} 为复合材料的临界应力；V_f 为纤维的体积分数；E_f 和 E_m 分别为纤维与基体的弹性模量；G_m 为基体的剪切模量。对于玻璃/环氧复合材料，由方程（13.4-88）所给出的计算结果显示，在一个较宽的纤维体积含量范围内，剪切模型有最低的复合材料强度。但是在纤维体积分数较小时，则复合材料的破坏有横向或拉伸型屈曲控制。实际上，由方程（13.4-88）所给出的复合材料强度明显高于实际复合材料的强度。因此，Dow 将基体材料的非线性特征引入到分析中，得到了改善的结果。Lager 和 June 对两种不同基体的硼/环氧复合材料，通过弱化基体材料得到了与实验结果较为相符的计算结果。Davis 对硼/环氧圆管试件的实验表明：在精心控制的实验条件下，能得到与 Rosen 公式相一致的失稳临界应力。

尽管存在上述支持或基本支持 Rosen 模型的实验数据，但也有一大批实验结果对细观弹性失稳理论提出了疑问及修正。例如 De Ferran 和 Harris 对钢丝/聚酯的压缩实验，Greszczuk 所做的高模量碳纤维复合材料的压缩实验，Kulkarni，

Rice 和 Rosen 对 Kevlar49/环氧所做的压缩实验，Ewins 和 Potter 对碳纤维/塑料和碳纤维/环氧的压缩实验以及 Hancox 对碳纤维/塑料的压缩实验等所得的压缩强度实验值均远低于 Rosen 的预测值。很显然，Rosen 模型不能正确预报的复合材料失稳应力往往发生在那些同 Rosen 假定不一致的失稳模式。Piggott 和 Harris 对碳纤维、玻璃纤维和 Kevlar49 纤维增强聚酯做了系统的压缩实验，以考察压缩破坏模式与纤维体积分数之间的关系。他们发现，当纤维从稀疏分布过渡到较密时（$0.05 < V_f < 0.3$），压缩强度上升，破坏模式由层间开裂型（微观失稳型）过渡到纤维破坏型。若 V_f 继续增加，则压缩强度下降，破坏模式转为折曲型。

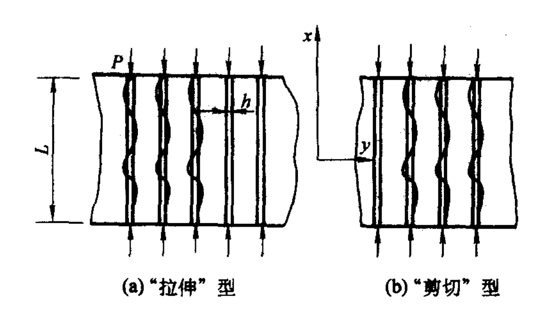


图 13.4-6　纤维屈曲的横向（或拉伸）模型和剪切模型

6.3　单向短纤维复合材料的强度

短纤维复合材料由于纤维的不连续性以及尺寸、分布等随机性影响，应力分布十分复杂。这也决定了短纤维复合材料具有比连续纤维复合材料低得多的强度特性。关于短纤维增强复合材料的强度问题，目前主要存在两种作法。一种是首先找出载荷沿纤维方向的分布，并计算得到相应的平均值，进而采用混合律的方法得到短纤维复合材料的强度。这种方法简便，得到的结果也比较简单，但由于没考虑到应力集中的影响，预报的结果较实验值偏高。另一种方法比较详细地描述材料随机细观结构，并进而求出最大应力集中值。在此基础上，引入细观强度准则，导出复合材料的宏观强度。

实际上，短纤维增强复合材料的强度与短纤维的长度也存在着一定的联系。短纤维的长度不同，其破坏机理也不同。如图 13.4-7 所示，当纤维很短时，裂纹总是在纤维端部萌生，然后裂纹绕过周围纤维而导致复合材料的断裂，这一过程并不导致纤维的断裂。很显然，纤维并未起到真正的增强作用。当纤维较长时，纤维端部的微裂纹将导致周围纤维的断裂，进而导致复合材料的破坏。为了反映短纤维长度及应力集中的影响，有人将复合材料的拉伸强度修改为

$$\sigma_{cu} = V_f \sigma_{fu} / K + (1 - V_f) \sigma'_{mu} \tag{13.4-89}$$

式中，σ_{cu} 和 σ_{fu} 分别表示复合材料的拉伸强度及纤维的拉伸强度；σ'_{mu} 为对应于复合材料破坏应变时的基体所承担的应力；V_f 是纤维的体积分数；K 为最大应力集中因子。

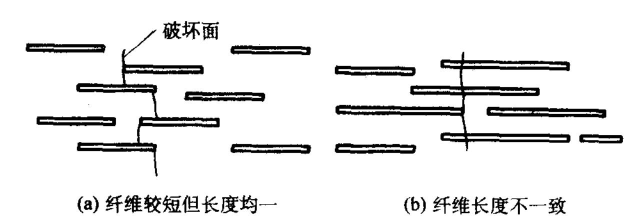


图 13.4-7　两种短纤维复合材料破坏模式

当复合材料中纤维具有随机分布时，复合材料的宏观强度与单向纤维增强复合材料有较大的不同。简便的处理方法是采用 Cox，Bowyer 及 Bader 等人引入的纤维方位因子 C_0 概念，即用 C_0 乘上纤维所承担的平均载荷，其中 $0 < C_0 < 1$。当 $C_0 = 1$ 时，纤维是沿某一方向单向分布的。C_0 可以通过引入纤维方位角分布的概念进行计算，并且发现在较小应变的条件下，C_0 与外加应变及纤维长度无关。这样，混合律公式可以写成

$$\sigma_{cu} = V_f \sigma_{fu} F(l_c/\bar{l}) C_0 + (1 - V_f) \sigma'_{mu} \tag{13.4-90}$$

式中，$F(l_c/\bar{l})$ 为纤维平均长度与纤维临界长度比值的函数。除了上述的研究工作外，还存在着一些其他的研究方法，如 Fukuda 和 Chou 用于预报随机短纤维复合材料概率强度的理论。

近年来，由于掀起了研究金属基复合材料的高潮，晶须或颗粒增强复合材料的强度性能越来越受到人们的重视，除了上述基于纤维所承担的平均载荷建立的强度模型外，人们还通过研究位错的运动以及增强相对位错的钉固作用来建立正确的强度预报模型。值得说明的是，随着新材料的出现，其破坏机理也将与前面所述材料的破坏机理不同，因此建立模型所必须考虑的因素也不尽相同，预报结果与可靠的实验值相符的模型才是工程师所选择使用的惟一标准。

编写：梁　军（哈尔滨工业大学）
吴林志（哈尔滨工业大学）
周振功（哈尔滨工业大学）

第 5 章　复合材料界面力学

复合材料的界面是一个很广的概念，本篇仅限于讨论纤维复合材料界面的一些问题。纤维复合材料绝大多数是纤维增强型复合材料，其最基本的构成是纤维和基体。纤维的形状、性质及排列和基体的性质固然对其所构成的复合材料性质影响很大，但纤维与基体如果只是简单地形状拼合，中间以气相过渡，也不能成为真正意义上或实用的复合材料。其根本原因在于二者间无相互作用，如下图 13.5-1 所示。

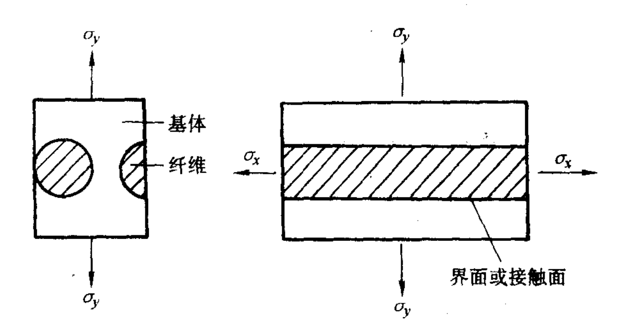


图 13.5-1　纤维复合材料受力示意图

当 y 轴方向受力时，该复合材料所能承受的力值取决于基体的强度和有效承力面积。只有随着纤维与基体的界面黏结强度的提高，有效承力面积才可能增大。可以想象，如果纤维及界面黏结强度大于基体强度时，y 轴向的最高承力值才可能达到完全充满基体时的最大承力值。

另当 x 轴向受力时，因纤维与基体间不存在任何作用力，只是气相过渡，其强度受夹持方式的影响。若夹持较松，那只能是基体受力产生变形，其中纤维因基体变形作用无法传递而不起作用；若夹持较紧，纤维与基体间会发生一定的机械磨擦作用，基体变形作用传递给纤维，使纤维也开始承力，从而导致 x 轴向强度提高和模量变化。

在纤维增强复合材料中，纤维和基体都保持它们自己的物理和化学特性，然而，由于二者组分之间界面的存在，使得复合材料产生出组合的力学性能，这个组合成的力学性能是二者组元单独存在时所不具备的。纤维增强复合材料界面的定义为“增强相纤维和基体互相接触结合而形成的共同边界，这个边界可进行载荷的传递”。一个界面通常被认为是具有零厚度或零体积并且结合良好。两维界面的概念现在已被三维区域的界面所替代。施加在这个区域的工艺条件可以允许有化学反应，残余应力和体积变化。

要控制界面来使复合材料提供优越的性能和完善的结构，就必须了解黏结的机制，这对每一个纤维基体系统和在界面上的力传递机制是非常重要的。已建立的大量用来分析界面性质的理论和实验的方法，归结起来有其实用性也有其局限性。特别强调的是，在复合材料制备过程中，注意对纤维的各种表面处理技术可用以改善纤维与基体的相容性、稳定性及其结合强度。回顾纤维增强复合材料的断裂韧性理论和微观疲劳机制，可以发现高的结合强度通常不能导致产生高的断裂韧度。通常需要一个使复合材料得到最佳强度和韧性的界面结合强度的协调方案。已有的方法是通过控制界面来提高横向和层间断裂的断裂韧度。

1　界面上力的传递

纤维与基体界面的结构与性能对复合材料的力学性能和结构形态起着重要的作用。从载荷传递机制的观点来看，有意义的工作是涉及界面应力状态的实验和理论分析。这里将用黏结理论来讨论纤维与基体之间的结合本质。根据简单的剪切延迟模型，对载荷传递的微观机制用相应的应力分布解来表达。已有的用来表征界面性能的各种实验技术可以用相应的处理实验数据的分析模型来讨论，并分析每一种方法的优点和局限性。

1.1　黏结理论

因为界面结合的本质取决于纤维的原子排列与化学性能和基体的分子结构与化学组成以及每一组元元素的扩散性，所以对每一种纤维 - 基体体系而言，其界面都是独特的。黏结可以归属于下面要讨论的几种机制，即在界面区域发生组合而产生出一种最终的结合状态。

(1) 吸附与润湿

对聚合物基复合材料和使用液体金属浸渗的金属基复合材料而言，在其制备工艺过程中，基体对纤维的润湿是非常重要的。这里说的黏结是包含当各组分的原子彼此接近到几个原子直径距离时，发生在一个原子尺寸上的电子短程相互作用。润湿可以用热力学术语黏合功 w_a 来描述。这里 w_a 代表了不同相之间的局部分子相互弥散分布的物理结合

$$w_a = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \qquad (13.5\text{-}1)$$

式中，γ_{SV}，γ_{LV} 和 γ_{SL} 分别为固-气表面能、液-气表面能和固-液表面能。

要发生正常的润湿，则纤维的表面能（γ_{SV}）必须大于基体的表面能（γ_{LV}）。因此，玻璃和碳纤维（表面能分别为 560 mJ/m^2 和 70 mJ/m^2）很容易被像环氧树脂和聚酯（表面能分别为 43 mJ/m^2 和 35 mJ/m^2）一类热固性树脂所润湿，除非树脂的黏度太大。然而，用这些树脂去润湿聚乙烯纤维是困难的，除非这些纤维经过表面处理。基于相同原因，碳纤维经常要用气相化学沉积进行表面涂覆 Ti - B 层来达到让 Al 基体润湿的目的。

(2) 交互扩散

两个表面的结合可以通过跨越界面的原子或分子的交互扩散来形成。聚合物复合材料的结合强度将取决于分子缠结量、涉及的分子数量和分子间的结合强度。溶剂的存在将加剧交互扩散，而且扩散量取决于分子构形，所涉及到的组元以及分子运动的难易程度。例如，玻璃纤维与聚合物树脂之间的结合是通过硅烷偶联剂的结合而不是化学结合，这种结合可以用相互扩散和在界面区域内形成互穿网络来解释，由此而形成的界面区域有一个具体的厚度，而且它的物理、化学和力学性能与纤维和基体二者都是不同的。对金属基复合材料来说，为了使每一组分的元素之间发生合适的反应，相互扩散也是非常必要的。然而，相互扩散不总是有益的，因为经常形成不想得到的化合物，尤其是纤维上的氧化物膜在极高温下和在固态加工压力下常完全破坏。如欲防止或降低相互反应，则以纤维涂层的形式来建立一个有效的扩散障碍是很必要的。

(3) 静电吸引

界面上两组分间静电荷的差别可以贡献出吸引结合力。界面的强度将取决于电荷密度。尽管这个吸引力未必能构成对最终界面结合强度的主要贡献，但当纤维表面用一些偶联剂处理以后，静电吸引力将是很重要的。这种类型的结合将能解释为什么硅烷涂层对一定的酸性的或中性的增强体如玻璃、二氧化硅和氧化铝是特殊有效的，但对具有碱性表面的

如镁、石棉、碳酸钙类的增强体效果就不大。

(4) 化学结合

化学结合理论是所有结合理论中最古老和最著名的。对纤维增强复合材料来说，界面处的化学反应对聚合物复合材料而言，令人感兴趣的是，在玻璃纤维使用了偶联剂和在碳纤维表面氧化处理后，它提供了在大部分热固性及非晶态热塑性基体中能有效应用的主要解释。纤维表面化学基团和相容的基体的化学基团之间可实现结合，而且结合强度取决于反应结合数和结合的类型，这个结合通常由化学反应热激活。表 13.5-1 给出了一系列广泛使用纤维体系的本体和表面的化学成分。令人感兴趣的是，注意到碳纤维的表面的化学成分与纤维体的化学成分不相同，而且所有纤维表面氧是常见的。

表 13.5-1 纤维的元素组成 [摘自 Scola（1974）]

纤维	本体	表面	
		分析	可能的官能团
玻璃	Si, O, Al, Ca, Mg, B, F, Na	Si, O, Al	—Si—OH, —Si—O—Si
硼（硼/钨芯）	W_2B_5, WB_4（内部芯） B(外部芯)	甲基硼酸盐形式的 B_2O_3	B—OH, B—O—B
碳化硅	Si, W(内芯), C(外芯), O, N	Si, C	Si—O—Si, Si—OH
碳	C, O, N, H, 金属杂质	C, O, H	—COOH, C—OH, C=O

(5) 反应结合

在非聚合物基复合材料组元中元素间的化学反应将以不同方式发生。在金属基复合材料界面上发生反应而生成新的化合物，这些化合物尤其容易在液体金属浸渗过程中生成。反应包括从一种或两种组分的原子到界面附近反应区域的传输，且这些传输过程受扩散过程的控制。反应结合的特殊情况包括相互反应结合和氧化结合。对一些金属基复合材料而言，反应结合对最终界面强度提供主要的贡献，而反应结合情况又取决于纤维与基体的组合情况（它决定了从一组分到另一组分之间的元素的扩散）和工艺条件（特殊的温度和暴露时间）。根据已有结果，金属基复合材料界面分类的根本规则可以依据纤维与基体之间发生的化学反应来划分。表 13.5-2 给出了每一种类型的一些例子。在第Ⅰ类中，纤维和基体相互不反应并且互相不溶解；在第Ⅱ类中，纤维与基体相互不反应但互相溶解；在第Ⅲ类中，纤维与基体在界面处反应生成化合物。明确区分不同类别的定义不太容易做到，但这个分类方法对判断这些复合材料的特点提供了一个系统背景。

(6) 机械结合

机械结合仅涉及在界面上的机械连接。这种界面的强度在横向拉伸力下不是太高，除非在纤维表面有大量的凹槽，但其剪切强度非常显著地取决于其粗糙度。除了机械结合的简单几何形态，在复合材料中，还存在着许多内应力和残余应力，这些应力状态是由于复合材料在制备过程中基体的收缩和纤维与基体热膨胀差异所造成的。在这些应力当中，纤维上的残余应力在许多陶瓷基复合材料中，对界面结合提供了主要的贡献，而且在控制这些材料的断裂阻力方面起着决定性作用。

表 13.5-2 纤维增强金属基复合材料的分类
[摘自 Metcalfe（1974）]

第Ⅰ类	第Ⅱ类	第Ⅲ类
W - Cu	W - Cu（Cr）	W - Cu（Ti）
Al_2O_3 - Cu	W - Cb	C - Al（>700℃）
Al_2O_3 - Ag	C - Ni	Al_2O_3 - Ti
B - BN 涂层	W - Ni	B - Ti
B - Mg		SiC - Ti
B - Al		
不锈钢 - 铝		
SiC - Al		

1.2 界面上的载荷传递

纤维增强复合材料的一种非常重要现象是在一根纤维断裂或基体开裂的附近处纤维与基体间的载荷传递。目前已有大量的模型用来分析纤维增强复合材料这些相应的载荷传递机制，而且这些模型是在各种载荷和环境条件下，以宏观力学性能、热性能和微观断裂性能等形式建立的。剪切带模型是广泛用来研究界面上力传递的微观机制，尤其是纤维断头附近应力分布的模型。它首先假设基于纤维和基体都是弹性的、界面是无限薄的且是完整的，同时纤维的排列是正常阵列的假设。这些假设对获得简单合适的解是非常必要的。假设嵌入基体纤维的长度为 l，它在如图 13.5-2a 所示的无穷远处有 ε_m 的应变量。又假设纤维与基体之间在纤维方向的不同的位移与界面处的切应力成正比，界面上的纤维轴向应力 σ_f 和剪切应力 τ_i 可在沿着纤维方向 z 得到

$$\sigma_f(z) = E_f\varepsilon_m\left\{1 + \frac{[(\sigma_e/E_f\varepsilon_m) - 1]\cosh\beta z}{\cosh(\beta l/2)}\right\} \quad (13.5\text{-}2)$$

$$\tau_i(z) = E_f\varepsilon_m\beta(a/2)\left\{\frac{[1 - (\sigma_e/E_f\varepsilon_m)\sinh\beta z]}{\cosh(\beta l/2)}\right\} \quad (13.5\text{-}3)$$

式中

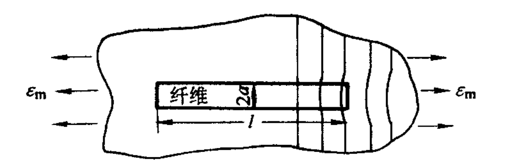
$$\beta = \left[\frac{2G_m}{E_f a^2 \ln(b/a)}\right]^{1/2} \quad (13.5\text{-}4)$$

σ_e 为纤维的端部应力（$z = \pm l/2$）；E_f 和 E_m 分别为纤维与基体的弹性模量；G_m 为基体的切变模量；a 和 b 分别为纤维与基体的等效半径。沿着纤维长度的应力分布 σ_f 和 τ_i 如图 13.5-2b 所示。当切应力在纤维端部是极大值而在中部降到几乎为零的情况下，则纤维中部的拉伸应力为极大值。然而，在强结合纤维的端部 σ_e 不可能是零。图 13.5-2b 表示的结果说明在纤维端部或附近处有一些区域不能承受满载荷，因此在限定长度 l 纤维上的平均应力总是小于承受相同的外载荷的连续纤维的应力。平均轴向纤维应力 σ_f 由下式给出

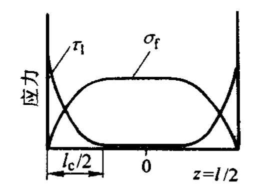
$$\bar{\sigma}_f = (2/l)\int_0^{l/2}\sigma_f \mathrm{d}z = E_f\varepsilon_m\left\{1 + \frac{[(\sigma_e/E_f\varepsilon_m) - 1]\tanh(\beta l/2)}{(\beta l/2)}\right\} \quad (13.5\text{-}5)$$

因为纤维长度的大部分不会是满载荷，因此平均纤维应力和其增强水平随着纤维长度的降低而降低。要获得最大的应力，纤维长度应大于临界值 l_c，临界值 l_c 的求法将在下面给出。尽管这种类型的剪切带分析不能准确和完全合适去预测给定载荷条件下复合材料的整体力学性能，但它有助于理解大部分纤维 - 基体系统界面上的载荷传递的微观机制及确定在纤维断裂、纤维拔出和纤维推出（顶出）试验中的界面性能。

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET



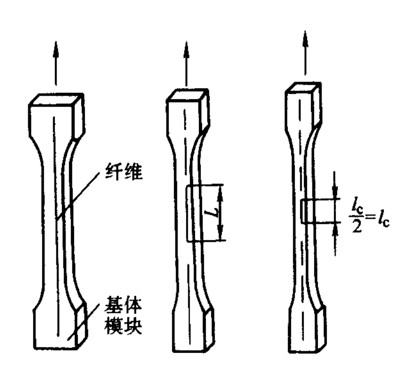
(a) 嵌入基体且承受轴向应力的不连续纤维周围的变形



(b) 纤维轴向应力σ_f与界面剪切应力l_i之间的变化

图 13.5-2

纤维临界长度测量法又称拉伸碎段法，是将纤维包埋于一“工”字形的基体模块中，如图 13.5-3 所示。当基体模块受拉伸时，基体会伸长，由此将伸长形变以切应力的形式通过基体与纤维界面传递给纤维，使纤维伸长，直到作用于纤维上的切应力 τ 大于纤维某部位的拉伸断裂应力 σ_f 时，纤维发生断裂，形成一些碎段，如图 13.5-3b 所示，连续纤维成为 L 长度的短纤维。图中 L 段纤维上的拉应力 σ 和切应力 τ（l），随该段纤维上的位置不同而变。理论上的分布如图 13.5-4 所示。



(a) 拉伸　(b) 部分断裂　(c) 断裂成最小段

图 13.5-3　纤维临界长度试验模块及作用

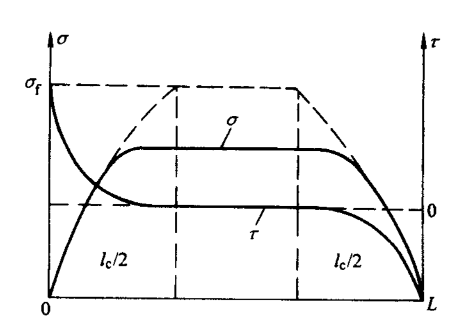


图 13.5-4　拉应力和切应力在纤维段上的分布

如果基体模块被继续拉伸，且界面的黏结作用足够强，纤维所受的拉伸应力 σ 会继续增大，如图 13.5-4 虚线部分。只要 σ 能达σ_f，该段纤维就可能继续发生断裂，直到在纤维段上作用的切应力对纤维所产生的拉伸应力 σ 无法达到σ_f（$l=0$），这时纤维就不再发生断裂。该最小断裂碎段的长度应在 $l_c/2 \sim l_c$ 之间，l_c 是纤维的临界长度，如图 13.5-3c。临界长度 l_c 显然与纤维-基体的黏结性质、纤维的形状以及纤维自身的拉伸强度有关，实测中的最小碎段长度应为 $l_c/2$。而 l_c 本身是一个离散值，是随 σ_f 的离散和界面黏结强度 τ 的离散性而变的量。实测中应寻找最短的碎段求 l_c 值。碎段长度的离散越大，反映 σ_f 和 $\bar{\tau}$ 的离散越大。

反映界面粘结性的常用参数为界面剪切应力 τ，可由纤维的临界长度 l_c 导出，纤维应力是线性受力分布时

$$\tau(l) = -\frac{r}{2}\frac{d\sigma}{dl} \tag{13.5-6}$$

式中，r 为纤维半径；σ 为纤维中的拉应力；τ（l）为 l 长度处的界面剪应力。显然 τ（l）为常数，则 l_c 段上的积分得

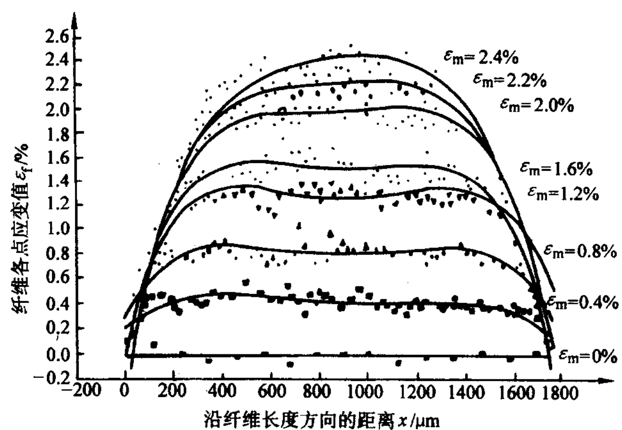
$$\tau = \frac{\sigma_f r}{l_c} \tag{13.5-7}$$

这样由实测的 l_c、已知的纤维半径 r 和纤维拉伸断裂应力 σ_f，就可求得剪应力 τ。

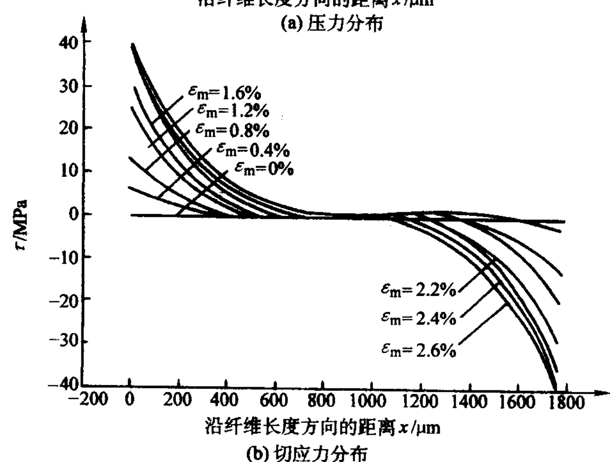
近十多年来，这一方法的研究发展很快。人们应用激光喇曼光谱、微探针技术检测模型中纤维轴向各点的应变 ε 变化，给出不同定伸长 ε_m 时纤维各点的实测应变值，如图 13.5-5a。并由此曲线，按下式

$$\tau = E_f \frac{r}{2}\frac{d\varepsilon}{dl} \tag{13.5-8}$$

求得纤维与树脂基体界面的剪切应力分布曲线，如图 13.5-5（b）。该结果与 Cox 和 Kelly 的理论模型极为相近。



(a) 压力分布



(b) 切应力分布

图 13.5-5　纤维各点应变和剪应力分布图

临界长度测量方法特别适用于聚合物基和金属基纤维增强复合材料的界面剪切强度的测量，也是目前广泛应用的理论研究方法。这种方法配以偏光或干涉显微镜和图像处理技术，可对剪应变干涉条纹进行分析，以确定切应力的大小。

也可将短纤维随机或取向地包埋于模块中，分析其整体和微观力学行为等。

1.3　界面性能的表征

人们已经设计了许多实验技术来评价纤维增强复合材料的界面性能，一般来说，根据所使用试样的本质和试验范围，有两种处理方法：其一是以叠层形式使用的体材料，而另一种是对单根（有时为多根）纤维埋入特殊构造且形状各异的基体中作显微分析。第一种处理方法使用恒定的叠层复合材料（主要以连续纤维增强），测量其面内或层间剪切性能。当各种几何学上不同的试验在文献中使用时，［例如：偏轴拉伸、轨道剪切、夹层板跨梁、薄壁管扭转、短梁剪切、Iosipescu 剪切等等。从这些实验获得的结果往往是不一致的，因为试样测试时的切应力状态在大多数场合下既不是纯剪切又不是一个统一的应力状态。除了剪切实验，还有另一个更简单测量复合材料结合质量的试验方法，称为横向拉伸实验。第二种处理的试验方法包括单纤维压缩、纤维断裂、纤维拔出、纤维推出（或压出）试验，这些实验所用试样的几何形状和涉及的范围非常广泛。在陶瓷基复合材料中，薄片压缩实验法的使用量正在增加。下面将讨论一些常用的普通实验方法的特征。

（1）加压界面脱黏试验

加压界面脱黏法有两种模式，如图 13.5-6 所示。图 13.5-6a 的形式是测纤维与基体的界面切应力，其原理与纤维临界长度测量法一致，只是力作用形式相反，是压缩作用。由于纤维与基体弹性特征不同，靠近纤维两端将受到明显的切应力。而压应力 σ_{c0} 与纤维-基体界面的切应力 $\overline{\tau}_{c0}$ 的关系为

$$\overline{\tau}_{c0} \approx 2.5\sigma_{c0} \qquad (13.5\text{-}9)$$

(a)　(b)

图 13.5-6　加压界面脱粘试验模型

当模块受应力作用时，观察纤维和基体脱离黏结，即界面开始破坏的现象，并实测界面破坏发生时刻所施加的压应力，就可由式（13.5-9）求得复合材料界面解体时的切应力 $\overline{\tau}_{c0}$。

图 13.5-6b 用于直接测量纤维-基体界面分离的拉应力，其有别于上述几种方法。受力形式与图 13.5-6a 相同，为压应力。只是该模块受压时，纤维与基体的泊松比不同，模块的细颈中心区产生向外的作用，即纤维与基体的界面受到垂直于界面方向的拉应力，使基体与纤维分开。该拉应力 σ_t 的理论表达式为

$$\sigma_t = \frac{\sigma_{c0}(\nu_m - \nu_f)E_f}{(1+\nu_m)E_f + (1-\nu_f-2\nu_f^2)E_m}$$

式中，ν 为泊松比；E 为弹性（或初始）模量；下标 m 和 f 分别表示基体和纤维，σ_{c0} 为压缩应力。

应该说，这里列出的直接测量法都需要纤维和基体模块轴线与受力方向相平行，否则会影响试验的准确度和精度。这几种方法的受力方式在实用中是最常见的。拉伸时，基体变形，界面以剪应力的形式过渡使纤维伸长；压缩时，界面不仅受到逆向的切应力，使纤维受压，而且因基体的泊松比和模量与纤维相异，还会产生界面的分离拉应力。这些作用在界面形变的弹性范围内，因纤维呈刚性，可以使基体的形变受到制约，而在非弹性范围内，界面就可能解体破坏。

动态应力或应变作用时，纤维-基体界面同样会因此作用产生疲劳而破坏。但理论估计与实测结果仍存在差距，许多内在机理仍需探讨。

（2）短梁剪切试验

列入 ASTMD244 中的短梁剪切实验使用三点弯曲试验，这里破坏的剪切的模式沿平行于如图 13.5-7a 所示的中部面层的纤维方向进行。根据简单弹性梁理论：$\tau_{max}=3P_{max}/4bt$，式中 b 和 t 分别为试样的宽度和厚度，最大剪切强度 τ_{max}（应称为层间剪切强度，ILSS）与施加的最大载荷 P_{max} 和试样尺寸有关系。应注意到在纤维复合材料的层间剪切强度 ILSS 仍为一个较低值，这是单独由基体剪切强度 τ_m 来贡献的。考虑到脆性基体带有圆柱形孔隙（在纤维以方形阵列且体积分数为 V_f 时），则 ILSS 可大约由式 $\tau_m[1-(4V_f/\pi)^{1/2}]$ 给出。因为此试验方法的简化和试样准备的复杂程度最小，所以它已成为广泛用于确定聚合物基或金属基复合材料质量的方法之一，此外它可用于估算纤维最后加工和表面处理的效果以及用于发展新的纤维或基体时了解纤维基体的相容性等。不幸的是这种试验存在一个固有问题即用非常薄的试样不能获得有意义的结果。在非常短的（试样厚度的五倍）跨度的载荷点上的应力集中和在严酷条件下的粉碎性破坏会导致试验结果的过早失效和解释的复杂化。为避免发生以上这些问题，可以用长梁四点弯曲方法。

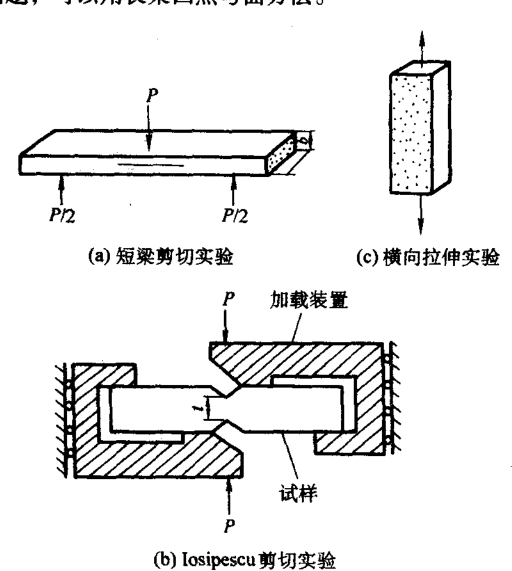


图 13.5-7　试样几何形状及加载方式图角

（3）Iosipescu 剪切试验

Iosipescu 剪切试验起源于使用在如金属等的各向同性结构材料上，这些试样在两边开缺口且经受两个相反作用力，如图 13.5-7b 所示（Iosipescu，1967）。通过选择合适的缺口角度和缺口宽度（标准为 90°和整个宽度的 22%，Adams，1990）的配合可以在缺口之间的试样部分获得一个几乎恒定的纯剪切状态。缺口部分的平均剪切应力可以简单地由所加载荷 P 给出，而其截面区域切应力为 $\tau=P/bt$。然而，许多试验和研究表明在包括大部分纤维复合材料及正交各向异性材料中，在缺口唇附近有较大的应力集中，对与此相反的各

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

向同性材料来说，这里的应力集中可忽略不计。应力集中是正交各向异性率（即由纤维取向及体积分数所决定的两个主内平面方向间的弹性模量比），和缺口几何形状的函数且这个函数关系可以由综合考虑缺口唇半径和取决于复合材料类型的大缺口角而推导出来。如果与包括短梁剪切试验等其它剪切实验相比，这种试验的主要优点是其一致剪切的区域比较大。这个实验在平行于或垂直于纤维方向上都能测量最大剪切强度和切变模量，而且实验具有高的准确性和可重复性。

(4) 横向拉伸试验

横向拉伸试验主要通过测量垂直纤维方向的一维纤维复合材料的拉伸强度来考核复合材料的性质，如图13.5-7c所示。这种试验最明显的特征是它的强度通常小于基体强度 σ_m 和纤维对横向模量的影响（高于未增强基体的模量）。相反，纤维有一个负的增强效果。在可忽略的界面结合情况下，较低的横向结合强度 $\sigma_\perp$ 也可以用处理层间剪切强度同样的方法，就是设想一个圆柱筒脆性基体模型来解决，即 $\sigma_\perp=\sigma_m[1-(4V_f/\pi)^{1/2}]$。对一个好的界面结合来说，横向强度将根据基体材料与增强纤维的制约程度的增加而增加。由于横向强度由包括组分特性、界面结合强度，孔洞的出现概率和分布以及外来杂质等许多因素所控制，所以实验结果有时常使人误解，除非解释时非常细致、小心。

由前面的三种试验方法测得的层间剪切强度和横向拉伸强度主要取决于纤维的体积分数 V_f。因此，它们不能被认为已给出了真实的结合强度值。尤其是在横向拉伸试验中的断裂模式也许仅直接与界面结合有关系。这些实验方法的意义在于它们提供了不同纤维－基体复合材料体系的相对结合强度的一些测量方法。

(5) 纤维拔出试验

纤维拔出试验是使用直线纤维段并将其埋入如图13.5-8所示的不同几何尺寸的基体中。这个试验是测量用以脱开界面结合和克服摩擦阻力来拔出纤维的作用力，而且这个作用力可以成为界面完全脱黏后埋入纤维长度 l 的函数（图13.5-8a）。所以，对一个宽范围的 L 值来说，对给定系统中的所有相关性能的正确估算需要实验结果。所容许的 L 值通常是比较短，尤其对具有较高 τ_b 和纤维 d 值小的复合材料系统，常会引起实验的困难和造成大的数据分散。例如，碳纤维－环氧树脂基体系统的最大容许值 L 小于1.0 mm。需要先设计一个特殊夹具去制造并固紧薄的基体块。此外，很难避免在纤维周围形成一个升起的弯月面从而会引起试验结果估算不正确。为了避免这个问题，Miller 等人（1987）设计了一种新的尝试，他们将少量的液体树脂滴在纤维上在凝固以后形成一个椭圆状的同心微滴，如图13.5-8b所示对热塑性基体而言，已经开始使用显微脱黏技术。

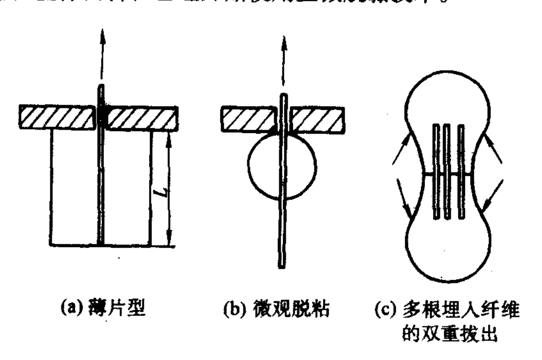


图13.5-8　各种纤维拔出试验的试验图解

纤维拔出试验不仅广泛地应用于聚合物基复合材料，而且还应用于一些陶瓷基复合材料、水泥基复合材料以及钢丝增强橡胶基复合材料。对水泥基复合材料来说，多根纤维比单根纤维排列更为可取，如图13.5-8c所示。

脱粘和纤维拔出过程的理论分析是从假设一个均一的界面结合强度 τ_b 或基体剪切强度 τ_m 条件下的韧性基体复合材料（如钨丝与铜基体）体系发展起来的。然而，对脆性基体复合材料来说，因为在 L 长度上的界面脱黏不是线性的，所以界面剪切应力 τ_i 不是均一的，也不是内应力的函数。关于脱黏、拔出应力及 L 的理论联系已由两种不同的近似方法得到。一种是基于最大切应力临界值（当 τ_i 超过 τ_b 而完全的脱黏不稳定地发生时）。另一种是基于这样一个断裂力学概念，即脱黏区域可认为是一个界面开裂，而且它的扩展取决于能满足断裂能的临界值。这两种近似方法都使用剪切滞后模型，即一根纤维被固定在一个同心圆柱基体的中心，作为试样的几何形状。

断裂力学方法包括 Gurney 和 Hunt（1967）及 Outwater 和 Murply（1969）的工作。他们认为埋入深度 L 完全脱黏时来自纤维内能的释放率等于界面断裂能增量（这个增量是界面断裂韧度 G_{ic} 和圆柱脱黏区域 $\pi a^2 b$ 的产物）。因此，在纤维中得到恒定的脱粘应力 $\sigma_d=2[E_f G_{ic}/a]^{1/2}$。

Later，Stang 和 Shah（1986）基于一个可塑性分析推导出一个脱粘临界值，Wells 和 Beaumont（1985）认为在脱黏区域的非线性摩擦和纤维泊松压缩的影响是存在的。Piggoot（1987）认为在脱黏区域纤维轴向的和基体剪切变形的总的弹性应变能直接等于界面断裂能（这不是一个合适的断裂力学方法），并提出脱黏应力 σ_d 大约分别与极短纤维埋人的深度 L 及长纤维埋入深度的平方根 $L^{1/2}$ 成正比。Penn 和 Lee（1989）通过引入脱粘区域的储藏能和一个用裂纹扩展分析得出能量变化率来纠正了 Piggott 的结论。最近 Gao 等人根据类似于以上 Well 等人的假设，提出了一个新脱黏临界值（Well Beaumont，1985）。然而，它的主要特点是如果脱黏和脱黏后摩擦拔出应力之间的关系和 L 值是建立在实验基础之上，则此模型能够确定固有的界面性能，它包括界面断裂韧度 G_{ic}，摩擦系数 μ 和在界面脱黏区域的残余支持应力 q_0（Kim 等，1992）。最近另外一些使用断裂力学方法从事研究这个问题的人还有 Pally 和 Steuens（1989）及 Hutchinson 和 Jensen（1990）；后者通过热力学分析也认为在纤维轴向存在有残余应力的影响。

根据 Gao 等人的研究结果，在稳定脱黏过程中的部分脱黏应力 σ_d^p 由两部分组成；无摩擦脱黏应力分量 σ_0 和摩擦应力分量。其中摩擦应力与 $(\bar\sigma-\sigma_0)$ 成正比

$$\sigma_d^p=\sigma_0+(\bar\sigma-\sigma_0)Q \tag{13.5-10}$$

$\bar\sigma$ 是长的 L 值时的渐近脱黏应力，它与 q_0 的关系可由下式给出

$$\bar\sigma=-(q_0/k)[1+(\gamma+a)(\nu_m/\nu_f)] \tag{13.5-11}$$

式中

$$k=(a\nu_f+\gamma\nu_m)/[a(1-\nu_f)+1+\nu_m+2\gamma]$$

且

$$\gamma=a^2/(b^2-a^2)$$

无摩擦脱粘应力 σ_0 是 G_{ic} 的函数，可由下式给出

$$\sigma_0=\left\{\frac{4E_f G_{ic}[(1-2k\nu_f)+(\gamma+a)(1-2k\nu_m)]}{a(1-2k\nu_f)}\right\}^{1/2}$$

$$\approx\left\{\frac{4E_f G_{ic}}{a(1-2k\nu_f)}\right\}^{1/2} \tag{13.5-12}$$

在更精确的断裂分析中，开始考虑在结合区域存贮的应变能的作用，σ_0 随着全部埋入纤维长度 L 有关系的脱黏长度 l_d 而变化。无量纲系数 Q 可用下式表示

$$Q\approx1-\exp(-\lambda l_d) \tag{13.5-13}$$

式中，λ 是长度倒数，它给出了有效摩擦切应力转换量，而且通过下式和摩擦系数 μ 发生关系 $\lambda=2\mu k/a$。

因此，根据一个给定的复合材料系统的 L 值，能在不稳定态获得最大脱粘应力值（Kim 等，1990）。完全脱黏后的起始摩擦拔出应力 σ_{fr} 的解可以通过将 $\sigma_0=0$ 代入式(13.5-10) 和无量纲系数 Q 来确定。其中，Q 的值取决于全部埋入的长度 L 与脱黏长度 L_d 的关系，此地取 $l_d=L$。所以

$$Q_{fr}=\bar{\sigma}Q_{ld}=L \qquad (13.5\text{-}14)$$

(6) 纤维推出（或顶出）试验

顶出技术（或与拔出试验相反的称推出试验）使用一个具有各种端头形状和尺寸的显微硬度压头去施加应力将纤维一端推出基体的抛光表面［图 13.5-9a］。一开始，逐步地对于一个原试样施加压力直到首先观察到脱黏而且能够测量相应的力及纤维的位移。虽然适当的准备工作是很困难的，但已知埋入深度的薄片试样在完全脱黏后是可以测量其摩擦性能的。这个技术最初是从聚合物基复合材料发展起来的，这种方法已证实对陶瓷基复合材料非常有用，由于在纤维拔出试验时经常遇到试验和试样准备的困难（例如纤维对轴不准或高模量纤维在夹具中断裂）。另外，这个试验优于纤维拔出试验的地方是它可以用来针对高纤维体积分数 V_f 的复合材料试样来研究纤维相互作用的影响。

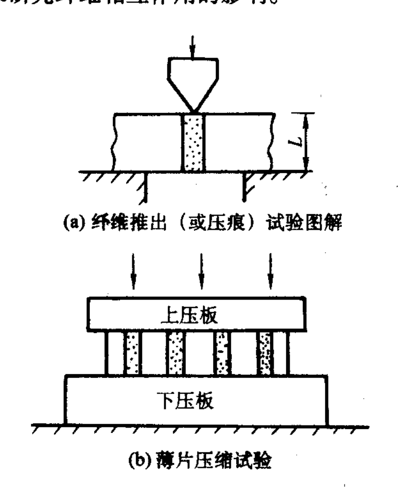


图 13.5-9

纤维推出问题可以像纤维拔出一样可以用剪切滞后模型来分析，但需要做些修正。这些修正包括界面剪切应力符号的变化和合适的修正边界条件。此外，对纤维推出而言，界面径向应力随纤维轴向（压缩）应力而增加，因为这里的纤维是泊松膨胀而不是像纤维拔出时的收缩。由于在一些复合材料体系中的这个泊松效果会决定整个脱黏和脱黏后摩擦推出过程，所以界面性能有意义的计算需要有个详细的应力分析。就从纤维拔出和纤维推出两种试验来比较，有许多人目前对纤维推出试验感兴趣。

的确，从纤维推出获得的结果非常类似于纤维拔出。因此，逐步稳定脱粘过程中的部分脱黏应力 σ_d^p 和摩擦推出应力 σ_{fr}（完全脱黏后）为

$$\sigma_d^p=\sigma_0+(\sigma\%+\sigma_0)Q' \qquad (13.5\text{-}15)$$

$$\sigma_{fr}=\bar{\sigma}Q_{ld}=L \qquad (13.5\text{-}16)$$

纤维推出过程中的无量纲系数 Q' 为（Lau 和 Mai，1991）

$$Q'\approx\exp(\lambda l_d)-1 \qquad (13.5\text{-}17)$$

(7) 薄片压缩试验

薄片压缩试验，利用了纤维和基体之间弹性模量的差别。是对陶瓷基复合材料纤维拔出进行了改进的试验方案；这个试验是在两块板片之间对含排列纤维的复合材料抛光薄片，进行压缩［图 13.5-9b］。当施加临界载荷时，在试样上表面附近发生界面脱黏，而且当硬质底板（例如 Si_3N_4）能保证在试样底部有一恒定的应变时，则在具有加工硬化特点的软质顶（例如纯 Al）处的纤维将会突出顶入薄板。当卸去载荷时，纤维部分地松弛返回基体，因此界面性能可以从在一定载荷下纤维的突出到卸载时的残余突出量估算出来。截止到目前，除了 Shafry 方法以外，仍没有合适的全面的理论分析。Shafry 等人 1989 年使用纤维拔出获得的边界条件和在卸载后的纤维应力松弛的结果为脱黏长度 l_d 和恒定的界面摩擦应力 τ_f 推导出了一个近似的方程。

(8) 界面黏结能法

这一试验始于 1970 年，如图 13.5-10 所示的试样测试了界面黏结能。将单根纤维埋入 30 mm × 10 mm × 10 mm 的长方形浇注体内，在浇注体中间开一直径为 1.5 mm 的小孔，并使小孔恰好穿过纤维。当对浇注体施加压缩载荷时，由于纤维与基体的压缩模量不同，使基体与纤维的界面上产生切应力。当载荷足够大时，单根纤维在小孔的两个端点处首先发生脱黏（通过观察镜放大，可观察到脱黏的发生），记下脱黏时的载荷 σ_r，此时的界面粘结能 G 可按下式计算

$$G=\frac{\sigma_m^2E_fd_f}{E_m^2\times8} \qquad (13.5\text{-}18)$$

式中，E_m、E_f 分别为基体与纤维的弹性模量；σ_m 为基体的应力强度；d_f 为单根纤维的直径。

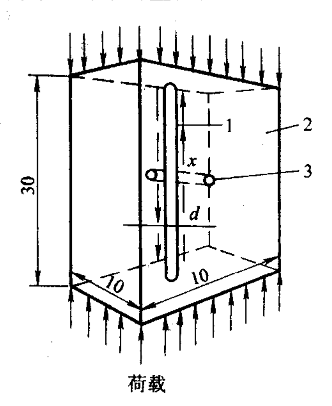


图 13.5-10　测度界面粘结能的试样

1—纤维；2—基体；3—钻孔 $\phi1.5$ mm

这一方法的缺点是试样上小孔不易钻准，纤维埋置的垂直度对每一试样端面而言不能完全一致，因此，测试数据也比较分散，故要求测试的试样数较多，以获得较好的测试结果。

2　与界面相关的断裂韧度理论

为了使先进的纤维增强复合材料在工程应用中更加有效，需要对其断裂过程如何开始和进行至到最后的破坏有一个基本的了解。尤其重要的是纤维－基体复合材料在断裂过程中界面的局部情况。如果希望使界面能够控制复合材料破坏并在破坏前增加耐受性方面发挥有效的作用，必须确定此复合材料体系中的基本破坏机制或断裂韧度的原因，而后探索去利用和控制这些机制。关于纤维复合材料断裂和如何增韧的机制的研究已经有了许多理论和实验上的尝试。当含有缺陷或裂纹的复合材料在加载时，在裂纹尖端处存在一个高应变区域。同时在断裂之前，在裂纹尖端处发生各种各样的断裂机制。这个局部化区域通常称之为断裂进行区（FPZ）或破坏区。此断裂进行区的发展可给出一个裂纹扩展阻力曲线（R 曲线）。关于破坏或断裂韧度机制的观点也适合于金属基和陶瓷基复合材料。

当一条裂纹通过含有纤维或晶须的基体时，下列破坏机制可望能起作用：基体断裂、纤维－基体界面脱粘、脱粘后

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

的摩擦、纤维破坏、应力再分配、纤维拔出等等。在这些机制中，纤维桥联、裂纹偏转和微裂纹的发生取决于与界面有关组元的强度。所有这些微观破坏机制主要应用于大部分短或连续纤维增强的聚合物基、陶瓷、金属及水泥基复合材料，但应用的程度对不同的纤维－基体系统将是不同的。对一个给定的体系，没有必要要求所有这些断裂机制同时起作用。对某些场合，某一机制对韧性的贡献将确定整体的断裂韧度。这就是为什么在任何给定复合材料体系中对整体断裂韧度的相关贡献有时是一致的原因。实际上，没有简单而确定的理论能用来预测所有类型纤维复合材料的断裂韧度。迄今为止，许多纤维复合材料断裂韧度理论仅涉及单向纤维（尽管它们能经过适当修正应用于短而乱的纤维复合材料）。这些复合材料中断裂韧度的各种起源的特征可以从采用单一方向增加载荷下发生的宏观裂纹的扩展等一系列微观断裂现象的考虑中获得（图 13.5-11）。下面将给出各种增韧机制，尤其与界面相关的机制，并且给出相关的公式。

2.1　纤维－基体脱黏

当纤维断裂应变大于基体的断裂应变时（即 $\varepsilon_f > \varepsilon_m$），在基体中应力集中点起源的裂纹或是被纤维阻挡（如果局部应力不是足够的高）或绕过纤维而扩展并不破坏界面结合（图 13.5-11b）。随着施加的载荷的增加，纤维和基体倾向于发生局部形变从而在界面形成较大的剪切应力。当这个切应力大于静态界面剪切强度时，在断裂面上开始的界面脱黏将沿着纤维方向扩展一定距离（图 13.5-11c）。由 Outwater 和 Murphy（1969）给出的脱黏韧性 R_d 可以由下面方法获得：即大于脱黏长度 l_d 且承受断裂应力 σ_f^* 的纤维上储存的全部应变能除以复合材料的横截面积

$$R_d = \frac{V_f \sigma_f^{*2} l_d}{2E_f} \tag{13.5-19}$$

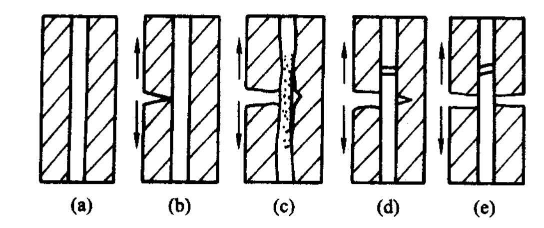


图 13.5-11　承受单向拉伸应力的简单复合材料中显微断裂的模型

这种脱黏韧性是玻璃纤维－热固性基体复合材料（GFRP）整体断裂韧度的一个主要来源。Outwater－Murphy 分析的含义是剪切中纤维与基体的分离，而式（13.5-19）所表达的 R_d 是脱黏的结果而不是脱黏本身。根据这一点后人建议 R_d 应重新修正，即由纤维脱黏应力 σ_d 来代替 σ_{fc}^*（σ_d 是脱粘长度即 l_d 的函数正如 1.3 节所述，且一般小于 σ_f^*）。以上讨论涉及了以模式 I 剪切的纤维－基体脱黏形式。如果结合强度 τ_b 远小于基体拉伸强度 σ_m，则称为强度比率（τ_b/σ_m）的值对于各向同性材料要小于 1/5，对于各向异性材料要小于 1/50，则拉伸脱黏会在如同 Cook 和 Gordon（1964）所提出的裂纹尖端前面的界面上发生，如图 13.5-12 所示。实际上，许多研究者已经认识到，单向纤维复合材料中这种破坏机制的发生，而且一些人已用实验证明。然而，在弱界面上的轴向分裂可能是由裂纹尖端区域发展起来由平行于纤维大的剪切应力分量引起的而不是由横向拉应力分量引起的，这种现象发生在高度各向异性且高体积分数的复合材料中。即使断裂的发生仅是在一些合适条件下的拉伸应力分量所致，那它对整个断裂韧度的贡献也是显著的。所以，Cook－Gordon 模型被认为主要可应用于层板结构和它的增韧机制；这个增韧机制是由于沿轴向分裂或分层是裂纹尖端变钝作用的结果，而这个变钝作用可降低在垂直于界面方向的应力集中和控制促使进一步分层裂纹数量的增加。然而，重要的是要认识到 Cook－Gordon 脱黏机制也增加了纤维拔出长度。

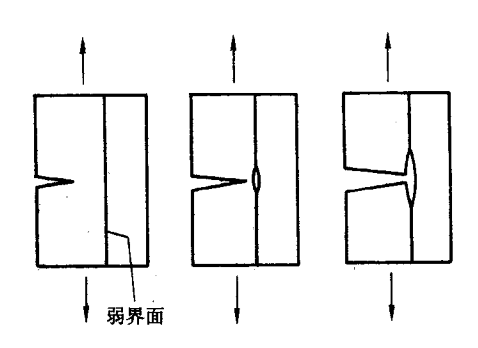


图 13.5-12　弱界面处拉伸脱粘机制

2.2　脱黏后的摩擦

纤维与基体在界面脱黏后存在彼此之间的相对运动。此脱粘后的摩擦功等于摩擦切应力乘以纤维和基体之间的位移差值。此位移差大约为平均 l_d 值和纤维与基体应变差值的乘积，则脱黏后摩擦韧性 R_{df} 为

$$R_{df} = 2V_f \tau_f l_d^2 \Delta\varepsilon / d \tag{13.5-20}$$

式中，τ_f 是界面处的摩擦剪切强度。由于 ε_m 在脆性基体复合材料中可以忽略，即 $\Delta\varepsilon \approx \varepsilon_f$（Harrie，1980）。可以看出，$R_{df}$ 对玻璃纤维增强复合材料（GFRP）和 Kevlar 纤维－热固性树脂基体复合材料整体的断裂韧度实际作出的贡献。

2.3　应力再分配

当连续纤维被加载到大于脱黏长度的破坏时，纤维将在靠近主断裂平面区域内的弱点处断开。在破坏处，纤维本能地向后松弛而两端被基体抱住（图 13.5-11d）。由于纤维断裂后，储存在纤维内的应变能将再分配，所以这个机制提供了韧性的另一个来源。假设应力从断裂端 $l_c/2$ 距离处线性地建立，则由于应力重新分配 R_r 而得到的断裂韧度已由 Piggott（1970）和 FitzRandolph 等（1972）推导出来

$$R_r = \frac{V_f \sigma_f^{*2} l_c}{3E_f} \tag{13.5-21}$$

它是（$2l_c/3l_d$）乘以式（13.5-19）中的 Outwater－Murphy 脱粘韧性。很明显，R_r 对硼纤维－环氧树脂基体复合材料（BFRP）的整体断裂韧度会作出显著的贡献。

2.4　纤维拔出

当裂纹扩展时，它将从基体中拔出破断的纤维并将产生连续的脱黏后摩擦功（图 13.5-11e）。这个断裂功的附加分量被认为是 Cottrell（1964）－Kelly（1970）提出的拔出功。基于由摩擦切应力 τ_f 所做的功，且 τ_f 假设在拔出离 l_{p0} 上是恒定的，则纤维拔出韧性 R_{p0} 可由下式给出

$$R_{p0} = 2V_f \tau_f l_{p0}^2 / d \tag{13.5-22}$$

由于断裂平面的不均匀性，尤其是在高体积分数情况下，精确地确定 l_{p0} 的长度值是困难的。因此，以复合材料的固有性能体系来表达 R_{p0} 是可取的。当纤维长度小于临界传递长度（即 $l < l_c$）时，则所有的纤维都被拔出。假设 l_{p0} 在 0～$l/2$ 之间变化且具有 $l/4$ 的平均值，则 R_{p0} 变为

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

$$R_{p0}=\frac{V_f\tau_f l^2}{6d} \quad 当\ l<l_c \tag{13.5-23}$$

当 $l=l_c$ 时，R_{p0}是最大值，即

$$R_{p0}=\frac{V_f\tau_f l_c^2}{6d} \quad 当\ l=l_c \tag{13.5-24}$$

如果复合材料含有长度大于 l_c 的纤维，则被拔出纤维分数是 l_c/l（基于正常可能性），l_{p0}的范围为 $0\sim l_c/2$，因此 R_{p0}变为

$$R_{p0}=\frac{V_f\tau_f l_c^2}{6d}\left(\frac{l_c}{l}\right) \quad 当\ l<l_c \tag{13.5-25}$$

对大部分具有热固性基体的连续纤维复合材料来说，尤其碳纤维复合材料，纤维拔出是断裂韧度的一个主要来源。即使是像碳纤维－Al 基体系统那样具有韧性金属基体的复合材料，R_{p0}仍对测量到的断裂韧性作出主要贡献。

2.5 总体断裂韧性理论

Marston 等人（1974）和 Atkins（1975）等人基于三种主要的韧性来源，发展了整体断裂韧度理论。即应力重新分配 R_r，纤维拔出 R_{p0}，以及在纤维 R_f、基体 R_m 及界面 R_i 基础上新创造的表面 R_s，因此，总体的断裂韧度可由下式给出：

$$R_t=R_r+R_{p0}+R_s\approx\frac{V_f\sigma_f^*}{\tau_f}\left[\frac{d\sigma_f^*}{6}\left(1/4+\frac{\sigma_f^*}{E_f}\right)+\frac{R_m}{2}\right]+(1-V_f)R_m \tag{13.5-26}$$

式中

$$R_s=V_fR_f+(1-V_f)R_m+V_f(l_d/d)R_i\approx V_f(l_c/d-1)R_m \tag{13.5-27}$$

此处应注意到式（13.5-19）中的脱黏韧性 R_d 已包括在式（13.5-26）的 R_s 内，同时 R_r 可忽略不计而 R_i 近似于 R_m。再者，对第一近似来说，摩擦剪切强度 τ_f 可能为给定的临界转换长度 l_c（$=d\sigma_f^*/2\tau_a$）的条件下界面 τ_a 上的表观剪切脱粘强度。在使用式（13.5-26）去预测某给定系统的 R_t 的过程中，很重要的是以上所解释的破坏机制确实存在。如果任何一种机制不存在，则相关的韧性系统一定不能包括在内。式（13.5-26）假定 R_t 与界面摩擦剪切强度的倒数成线性变化，即 $1/\tau_f$ 在 $\tau_f\to\infty$ 情况下具有（$1-V_f$）R_m 的低限值。图 13.5-13 是根据 Marston 等人的工作（1974）描绘了复合材料的拉伸强度 σ_c 随 R_t 或 $1/\tau_f$ 的变化情况。他们认为对某给定的脆性纤维－脆性基体复合材料而言，高的复合材料强度（即需要一个高的结合强度 τ_a）和高的断裂韧度（即需要一个低的结合强度 τ_a）不能同时获得，尽管这些性能可以优化到如图 13.5-13 中标出的 A 点。因此需要控制表面去生产出如第 3 节所讨论的高强度-高断裂韧度复合材料。

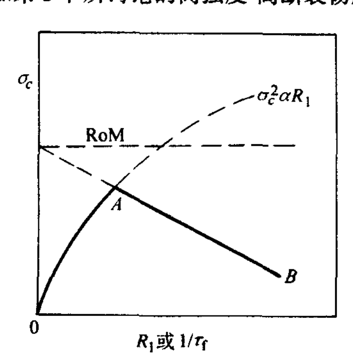


图 13.5-13 复合材料强度 σ_c 与总体断裂韧度 R_t 或等效的摩擦剪切强度 τ_f 的倒数之间的关系图

2.6 断裂韧度图

在分析单向纤维复合材料的能量吸收过程中，Wells 和 Beaumont（1982，1985）使用了“断裂韧度图”去建立复合材料韧性与纤维、基体及纤维－基体界面等性能之间的关系。这种方法类似于已熟知的“材料性能图”，此图是由 Ashby 1989 年第一次提出的。这些图不仅能描述材料性能对断裂韧度的影响，而且能用来解释加载速度、疲劳及不利环境对某个给定的复合材料系统的实际性能的影响。从已知的复合材料组元中已估计出 l_d，l_{p0}和其他像在脱黏和拔出过程中纤维应力等其他参数，则能预测出单向连续碳、玻璃及 Kevlar 纤维增强热固性基体复合材料并能够基于三条基本主要破坏机制即界面脱黏、应力再分配和纤维拔出的总体断裂韧度。图 13.5-14 是一个以 kJ/m² 为单位预测玻璃纤维增强复合材料断裂能量的一个韧性图。其中，这个断裂能量是作为纤维强度 σ_f^* 和摩擦剪切强度 τ_f。虚线和箭头分别表示从脱黏后摩擦 R_{df}到界面脱黏主要破坏机制的变化以及湿度对 σ_f^* 和 τ_f 变化的影响。τ_f 减小的优势可由整体断裂韧度的提高来清楚地表达，其中的整体断裂韧度符合 Marston 等人的理论（1974）。然而，延长在潮湿环境下的暴露会减少 σ_f^* 而导致复合材料总体韧性的降低［见式（13.5-26）］。

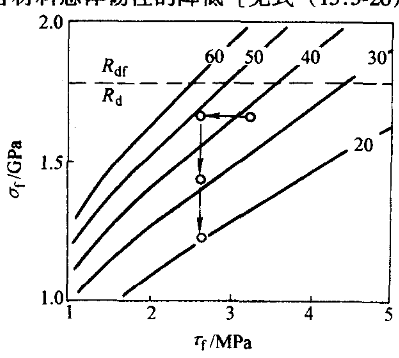


图 13.5-14 玻璃纤维增强复合材料断裂韧度预测的线型描述韧性图

其中所预测的断裂韧性（单位为 kJ/m²）为纤维强度 σ_f 和摩擦剪切强度 τ_f 的函数

3 控制界面的增韧方法

应注意到在上一节中的已经讨论过的与界面相联系的断裂韧度理论中，复合材料总体韧性随 V_f 和 σ_f^* 的增加而增加，但随 τ_b（或 τ_a）的增加而降低，这是因为高 τ_b 降低界面脱粘和纤维拔出。已发展了大量的实验技术来提高没有掺入其他力学性能条件下的纤维复合材料的总体断裂韧度。它主要有两种近似方法：一种是依靠复合材料组元固有性能的提高；另一种取决于纤维－基体界面的合适的控制。第一种方法包括使用增韧化基体、纤维混杂化及使用大直径纤维。诸如像热固性塑料和用橡胶改善的环氧树脂这些已韧化的基体对抵抗层间破坏的复合材料的高韧性和损伤容限都是特殊有效的。然而，它们并不提高垂直于纤维方向的横向断裂韧度，除非纤维体积分数比较小而且基体韧性是复合材料总体断裂韧度的主要来源（Kim 等，1990）。混杂纤维复合材料在基体中含有两种或更多的纤维类型。最普通的例子就是玻璃/碳和 Kevlar/碳混杂纤维复合材料，这些复合材料中保持了来自碳纤维的高强度和高模量而提高了其冲击断裂韧度。这种韧化效果取决于纤维混合的紧密度和叠层排列顺序。关于这个专题的进展已由 Hancox（1981）给出。使用大直径纤维能使脆性纤维－韧性金属基体复合材料的断裂韧度大幅度提高（Cooper 和 Kelly1967）（例如 W 丝－Cu 基复合材料）。

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

这是因为韧性基体材料体积的增加涉及到界面处的剪切流动，而这个结果意味着纤维直径 d 与纤维拔出力成正比。大直径 d 的纤维对脆性纤维－脆性基体复合材料也是有益的，因为大的 l_c 使 l_d 和 l_{p0} 增加，此处大的 l_c 可提供纤维所有其他性能并保持界面不变。不幸的是，许多类型纤维的拉伸强度和弹性模量随着直径 d 的增加而逐步降低。这个问题可以通过束状纤维在放入树脂基体之前先用聚合物浸渍成大直径复合丝来解决（Kim 和 Mai，1991）。

第二种方法包括用合适的聚合物及层间分离终止剂和促进剂的纤维涂层以及降低基体内收缩应力。这些技术将在下面章节中解释。关于这些增韧方法的详细论述已由 Kim 和 Mai（1991）给出。

3.1　纤维涂层和间歇结合概念

控制界面来增加聚合物基复合材料的最有效方法之一就是应用聚合物涂层，或全部或沿着纤维局部涂层。这种方法比较简便地应用于实际纤维复合材料中，并使得加涂层比没有涂层在复合材料断裂行为中有一个直接的改善。由纤维涂层使得界面性能改变的最主要的效果是改善了破坏模式和能决定复合材料断裂韧度的内能吸收能力。

（1）间歇结合概念

间歇纤维结合方法是 Mullin 等人（1968）和 Gatti 等人（1969）工作的延续。在他们的工作中，发现硼纤维涂层对防止由邻近破坏处界面迅速地脱黏引起的孤立纤维的断裂是非常有效的。硼纤维的玉米棒子形状表面造成在纤维上有间歇地涂层区和未涂层区两类型的不均匀纤维涂层方式。这个条件提供了在无涂层的低点处有纤维与基体的结合，而在高点通过涂层与基体相隔离，这种涂层有抑制界面处出现连续的和突发的裂纹扩展。

Maraton 等（1974）和 Atkins（1975）进一步发展了间歇结合概念并且主张如果有足够的高界面切应力区去保证混合强度法则（ROM）成立，那复合材料的其他区域将会有相当弱的界面结合，而这个弱界面结合将以 Cook－Gordon 脱黏机制（1964）来阻止正在扩展的裂纹。如果一个复合材料中弱和强的结合区域无规则地排布（图 13.5-15），那么高强度与高韧性会同时获得。Atkins（1975）使用 80% 的聚氨酯漆涂层使得单向硼纤维复合材料在拉伸强度损失 10% 情况下，断裂韧度却有 400% 的显著提高，但用硅真空液（SVF）涂层仅有 10% 到 15% 的提高，尽管覆以这两种涂层材料后纤维的 τ_b 值是相近的。当然，相近的 τ_b 并不意味道着相近的断裂韧度。这些情况可以用 Cook－Gordon 脱黏机制来解释，对于用聚氨酯漆涂层时可得到一个较长纤维拔出长度的结果，而在硅真空液体（SVF）涂层情况下是不存在这个机制的。Atkins 和 Mai（1976）也证实间歇涂层能很好地适用于诸如湿热老化那样恶劣的环境。此后 Mai 和 Castino 等人深入地进行了对使用硅真空液和聚酯及聚醚混合物（Eatapol）涂层处理的 Kavlar 纤维增强复合材料的研究。他们研究了湿热老化、纤维规定长度上涂层百分率、疲劳破坏、应变速率及温度对复合材料材料的拉伸强度、模量、冲击断裂韧度及拔出韧性的影响。他们证实用 Estapol 涂层纤维制成复合材料的断裂韧度能增加约 200%～300%，尤其是在高温和低应变速率情况下，并且不引起强度性能任何明显的降低。

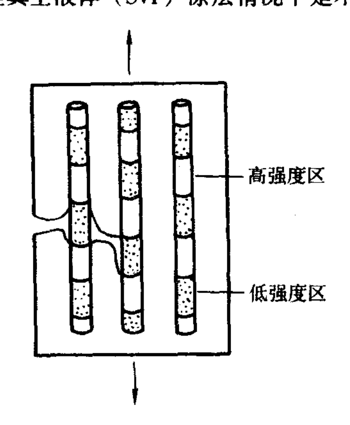


图 13.5-15　裂纹优先在低界面结合强度的纤维涂层区域的连接处扩展

（2）增加能量吸收：纤维涂层技术

Novak（1969）和 Bader 等（1973）在碳纤维表面涂层复合材料工作的基础上，进一步认为强界面呈现低能量吸收的脆性断裂模式，而弱界面易呈现高能量吸收的多重剪切模式。同时，Beaumont 和 Philips（1972）也发现用硅液涂层的碳纤维会使纤维被一个惰性层包围，这个惰性层能降低 τ_b 从而提高碳纤维增强复合材料的韧性。Hancox 和 Wells（1977）用硅橡胶涂层也将碳纤维复合材料的韧性提高了 100%，同时根据改变涂层厚度，产生最多有 60% 弯曲强度的损失（图 13.5-16）。因为对大多数连续纤维——聚合物基体复合材料而言，纤维拔出是断裂韧度的主要来源，因此除了有一个低的 τ_b 以外，还必须有一个足够高的 τ_f，只有这样才能提高摩擦拔出功。Sung 等（1977）对摩擦拔出功进行了研究，他们所用的增强纤维的涂层是一薄层像硅真空液体那样的应变速率敏感的黏稠液体。他们认为在给定的应变速率下，黏滞切应力在拔出过程中作用在纤维上，因此拔出功由选定的高液体黏滞性和薄厚度的合适涂层来达到最大值。另一些研究者也广泛地将其他聚合物涂层应用到许多不同类型的复合材料当中：例如在碳纤维复合材料中用聚砜、聚丁二烯和硅橡胶；在玻璃纤维复合材料用乳胶涂层（如聚丁烯丙烯酸盐聚乙烯丙烯酸盐等）；在 Kavlar 纤维复合材料和碳纤维复合材料中用聚乙烯醇（Kim 和 Mei，1989，1991；Kim 等人，1989）；在碳纤维复合材料中用酸酐共聚合物（如聚丁二烯－顺丁烯二酸酐共聚物、聚甲基乙烯基醚－顺丁烯二酸酐共聚物）、丙烯腈共聚物（例如丙烯腈/聚甲基丙烯酸盐和丙烯腈/缩水甘油丙烯酸共聚物）（Bell 等，1987）。尤其是，Pfeiffer 和 Nielsen（1979）用胶体乳胶颗粒通过静电引力吸附在玻璃纤维上形成一个橡胶状的均匀厚度的丙烯酸盐聚合物层可使 GFRP 的冲击韧度提高 600% 而不降低强度。他们指出冲击韧度是涂层厚度和玻璃化转变温度（T_g）的函数，而当涂层具有 0.2 μm 的厚度和低的 T_g 时，韧性具有最大值。Kim 和 Mai（1991）也报道了在纤维上有聚乙烯醇涂层可以将 Kavlar 纤维复合材料和碳纤维复合材料的冲击韧度提高 100%，尤其是在零下温度时，没有层间断裂韧度和弯曲强度的明显损失。热塑性涂层优于其他涂层的优势在于它

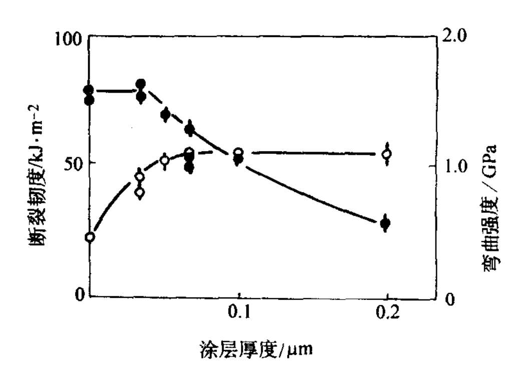


图 13.5-16　硅橡胶涂层的碳纤维复合材料的断裂韧度（○）和弯曲强度（●）作为涂层厚度的函数图

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

们能在界面形成一个微观韧化层以满足其作为降低固化中基体收缩产生的残余应力的释放介质的功能（Arridge，1975）。这个韧化层还可以作为断裂抑制因子或阻碍大范围脱黏的障碍物，从而对复合材料总体韧性的提高作出贡献。

总之，聚氨酯涂层对提高硼纤维和芳纶纤维复合材料的断裂韧度是有效的。其他涂层包括碳纤维复合材料的硅化合物涂层、碳纤维复合材料和芳纶纤维复合材料中的聚乙烯醇涂层也表现出显著的效果。然而，选择合适的涂层材料对给定的复合材料体系似乎是一个艺术问题。尽管还没有建立规律，但确定一个复合材料总体断裂韧度，而又使强度损失不大的好涂层的基本要点仍可以说清楚。这些要点如下：①如果固化后界面上的涂层仍保持为液态或胶状（如硅真空液和Estapol）则具有高黏滞性的涂层更为可取，因为当纤维被拔出时它能增加摩擦剪切功（Sung 等，1977）。②如果涂层在固化后变成一个刚性界面层，则此界面层（涂层）韧性比基体韧性好（例如，在热固性基体中用热塑性涂层）而且还应提供一个弱的界面结合而且能保持足够的高摩擦结合。③涂层的厚度应保持与纤维相比具有较小的尺寸以保持复合材料强度和模量的不被降低，尤其是对某些复合材料具有非常低的 τ_b 涂层更是如此。弯曲强度和层间剪切强度将随着涂层厚度的增加而逐步降低［例如硅胶涂层（Hancox 和 Wells 1977）和聚醋酸乙烯涂层（PAV）（Kim 和 Mai，1991）］的现象已有报道。厚涂层也会在相邻纤维非接触情况下降低最高复合材料强度所允许的最大纤维体积分数 V_f。④涉及到涂层与树脂基体在固化过程中的反应性和可混性有两种不同的观点。然而，一定程度的涂层与基体的反应可以增加摩擦剪切力（Mai 和 Castino，1984）。但基体与涂层材料部分或全部的混合，例如用端羧基丁二烯丙烯腈（CTBN）橡胶改进的环氧树脂（Gerard，1988），将制备出界面改善不显著的复合材料，因而这是不可取的。

3.2　脱层促进剂

层间复合材料在断裂中能够增加能量的吸收是在当层间结合薄弱时用改善脱层的控制来实现的。弱界面的影响是根据与扩展裂纹相关界面的取向，在裂纹尖端处施加的三轴应力将使裂纹被分层作用而终止（Almond 等，1969），从而减小了如 Cook－Gordon 机制所预想的那样的应力集中。按照这个想法，Favre（1977）通过在层间嵌入尼龙片而成功地将碳纤维增强复合材料的断裂韧度比无层间脱层促进剂的情况提高了三倍；但有一个层间剪切强度减少 25% 的代价（图 13.5-17）。Mai 等（1982）认为穿孔薄膜比完整薄膜更有效，

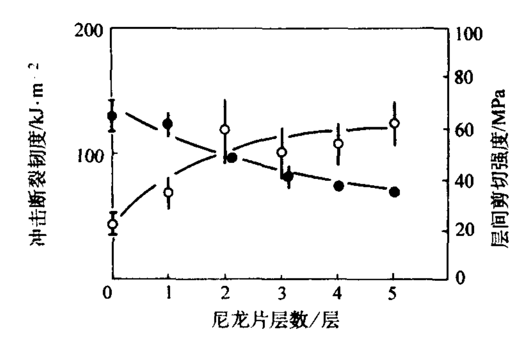


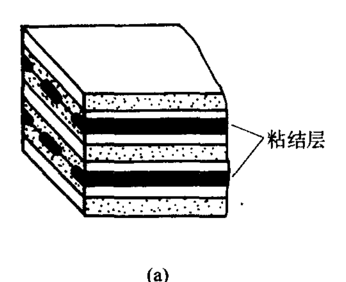
图 13.5-17　冲击断裂韧度（○）和碳纤维增强复合材料的层间剪切强度（●）随作为脱层促进剂的尼龙片数量的变化

这是由于分别在薄膜和穿孔区域有弱和强的层间剪切强度共存。在弱的区域发生脱粘而使裂纹前沿分叉并沿着能提高能量吸收的层间界面发生次生裂纹的扩展（Jea 和 Felbeck，1980）。与此相反的是不鼓励脱层而且使切应力仅限制在强区域的层间传递，而强区域能保持原层间剪切强度。在类似的研究中，使用其他的薄膜作为脱层促进剂，Jang 等（1987）总结出断裂模型、能量吸收机制和有效的增韧方法等主要取决于与层片面有关的加载方向和诸如加载速率、弯曲时的宽厚比等一些试验参数。间歇层间结合的概念也已应用穿孔纸作为脱层促进剂加入水泥砂浆之中。这将增加断裂功 200%～800%，但带来 30%～50%弯曲强度的降低。

这种方法对提高层间复合材料的横向断裂韧度也是相当有效的，但在将其应用于复合材料时一定要谨慎，因脱层是一个临界寿命极限破坏模型。过量的脱层会引起复合材料刚性不能容忍的减少，并且损害复合材料的力学性能和结构整体性。

3.3　脱层抑制剂

脱层阻止剂或抑制剂技术使用层间交织韧性带来提高脱层裂纹扩展时的层间断裂韧度。基于早期使用的对贯穿裂纹缓冲带来抑制裂纹的概念（Hess 等，1977），Chan 等人（1986）已将在脱层倾向自由棱边（图 13.5-18a）处成功地应用了具有低模量和高伸长的黏结层通过降低横向或贯穿厚度的层间应力来抑制脱层的扩展。和无脱层阻止剂的情况相比，这种方法有效地增加碳纤维复合材料的断裂韧度几乎10倍，这增加量取决于交织层的厚度和类型（Ishai 等，1988；Sela 等，1989）（表 13.5-3）。由韧性短纤维例子如 Kavlar 纤维毡和一个黏结层（Browning 与 Schwartz，1986）制成的脱层阻止剂需要消耗脱层的额外能量，因为它需要脱黏和纤维拔出，但在仅由黏结剂组成的夹层中是不会发生纤维拔出的。脱层抑制剂概念的有效性已在循环疲劳和湿热老化条件下得到证实（Evans 和 Master，1985）。



(a)

缝合纤维

(b)

图 13.5-18　具有（a）交织粘结层（b）贯穿厚度方向的穿刺纤维作为脱层阻止剂的层叠复合材料构造图解

穿刺纤维和加入贯穿层间厚度的晶须是提高复合材料层间剪切强度和脱层断裂阻力交替使用的方法。另外，通过三维编织复合材料的三个方向纤维而获得贯穿厚度的高强度。

然而，穿刺针织会损坏平面内纤维并且形成孔隙，尤其是当碳纤维使用预浸处理时。轻度和重度的穿刺针织都是不可取的，而最优化的穿刺量需要能获得好的层间剪切强度和高的层间断裂韧度。编织结构复合材料即用先进纤维织品整体集成系统（如编织、穿刺针织和辫形交织技术）的韧性结构复合材料概念的最新发展已经为取得几乎没有脱层和良好的先进纤维复合材料整体结构集成化铺平了道路。关于就增韧机制和与层间界面有关的裂纹扩展的开始方向而论，脱层阻止剂概念不同于脱层促进剂方法。脱层阻止剂是想要通过抑制脱层的扩展来改善层间断裂韧度，因此它们应该有高的韧性和低的模量以帮助降低层间应力。然而，脱层促进剂目的是通过界面处横向裂纹的制动和分叉所需额外的能量吸收来增加横向断裂韧度，因而需要弱的层间结合来促进脱层。这两种方法的共同要求是改善层必须薄到不影响面内强度和刚度。

表 13.5-3　具有交织粘附着层作为剥离抑制剂的碳纤维复合材料的模型Ⅰ和模型Ⅱ的层间断裂韧度（G_{I}，G_{II}）

粘附着层类型	粘附厚度/mm	G_{I}/kJ·m^{-2}	G_{II}/kJ·m^{-2}
控制	0	0.193	0.527
Tuff - ply	0.04	0.444	1.15
Tuff - ply	0.08	0.575	1.7
Tuff - ply	0.11	0.754	2.61
FM73	0.12	0.975	1.84
FM300	0.1	1.14	1.77
FM300	0.26	1.47	2.23
FM300	0.3	1.27	2.01
FM300	0.68	1.48	2.32
FM300	1.1	1.78	1.65

编写：梁　军（哈尔滨工业大学）
周振功（哈尔滨工业大学）
吴林志（哈尔滨工业大学）

第 6 章　复合材料设计

1　复合材料的可设计性

复合材料设计是一个复杂的系统性问题，它涉及环境载荷、设计要求、材料选材、成形方法及工艺过程、力学分析、检验测试、维护与修补、安全性、可靠性及成本等诸多因素。在复合材料及结构设计时，减轻重量与降低成本既是矛盾的又是统一的。对于航空、航天、船舶、汽车及其他大型结构，减轻结构自重可带来巨大的经济效益，但为此付出的代价往往是很高的，这需要在设计时加以权衡。通常，复合材料及结构的刚度和强度是设计中需求特殊考虑的两个重要因素。对于前一个问题，已有较成熟的理论和方法，而对于后一个问题，目前仍有许多悬而未决的疑难问题需要解决。除了材料的刚度和强度外，复合材料的制造工艺问题也应在设计时加以考虑。由于复合材料的成形工艺过程较复杂，影响材料性能的因素很多，因此生产出来的产品质量不稳定，可靠性差。这些都给复合材料及结构的设计带来不少困难和问题，也影响了复合材料及结构的广泛应用。因此应采用先进的成形工艺方法，消除不利因素，确保产品的质量。

设计复合材料及结构时，必须进行系统的实验工作，了解并掌握复合材料及结构在静载荷、动载荷、疲劳载荷及冲击载荷作用下，在不同使用环境（室温、高温、低温、湿热、辐射和腐蚀等）下的各种重要性能数据，建立不同材料体系性能的完整数据库，为材料的设计工作提供科学依据。随着现代计算机技术的迅速发展，材料的设计和制造已可以在计算机上以虚拟的形式实现。这样做的主要优点在于：①可节省大量的人力、物力和财力；②缩短设计和研制周期；③可考虑每一设计参数对复合材料及结构性能的影响；④在计算机上可对虚拟设计及制造的产品进行评价，优化设计方案和成形工艺方法及过程。

1.1　复合材料的宏微观结构特征

为了叙述方便起见，在这里我们首先引入两个概念——夹杂及本征应变。这里所说的夹杂是一个广义概念，它可以包括短纤维、晶须、颗粒、相变粒子、微空洞、微裂纹等。所谓本征应变实际上就是夹杂内的非弹性应变，如热失配应变、相变应变、塑性应变、残余应变等。

从复合材料的宏微观结构角度来看，可将复合材料分为单向连续纤维增强复合材料、含夹杂复合材料、层状复合材料、蜂窝夹心板壳、编织复合材料和功能梯度复合材料等，如图 13.6-1 所示。单向连续纤维增强复合材料具有比较简单的微观结构形式，因此对其力学性能的研究工作较多也较成熟，如沿纤维方向的混合律公式可以较精确地预报复合材料的刚度。许多复合材料均可归结为含夹杂材料，对其进行力学性能的研究是目前微观力学的热点问题之一。对于这一类复合材料，其有效刚度的研究已很成熟，然而强度问题仍有困难。层状复合材料及蜂窝夹心结构也是目前使用及研究较多的结构。可用一些有效的数值方法对其进行力学特性的分析。编织复合材料具有比较优良的整体性能，其主要原因在于编织结构克服了层板结构的层间问题，使材料及几何参数避免出现突变。在避免材料及几何参数出现不连续性方面，功能梯度复合材料更进了一步。由于采用了物理及力学性能连续变化的先进制造工艺，因此功能梯度复合材料除了具有特殊的功能（如防热、抗辐射等）外，其结构特性也更优良。然而，这种材料的非均匀性也给分析和设计工作带来了困难。在下面讨论中，我们将重点介绍含夹杂复合材料、单向连续纤维增强复合材料以及复合材料层合板。

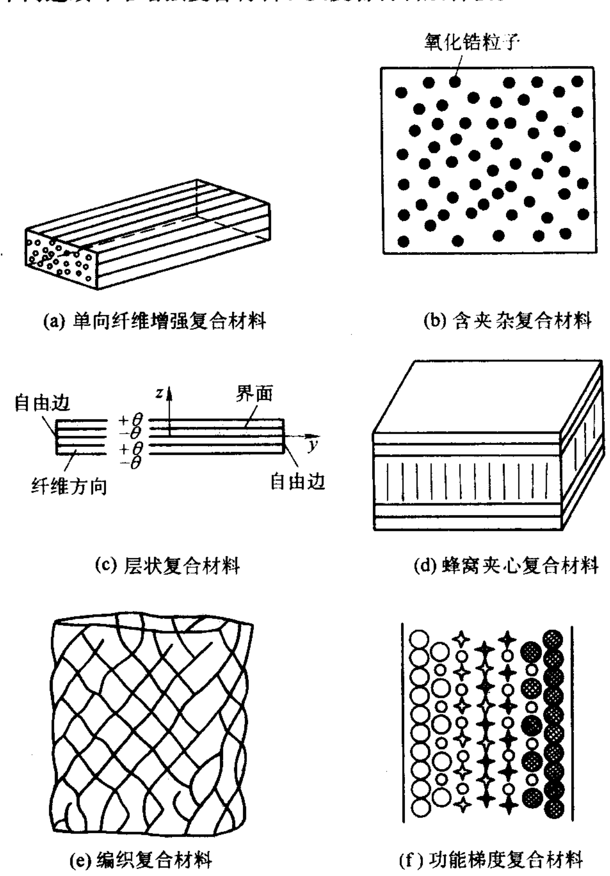


图 13.6-1　典型复合材料结构

1.2　复合材料的可设计性

复合材料在弹性常数、热膨胀系数和材料强度等方面具有明显的各向异性性质。复合材料的各向异性，一方面使分析工作复杂化，但另一方面也给复合材料的设计提供了一个契机，人们可以根据不同方向上对材料刚度和强度的特殊要求来设计复合材料及结构，以满足工程实际中的特殊需要。复合材料的不均匀性也是其显著的特点。这种不均匀性对复合材料宏观刚度的影响并不太明显，然而对其强度的影响特别显著，其主要原因在于材料的强度过分依赖于局部特性。这一点在复合材料的设计中应特别注意。有些复合材料的拉压弹性模量及强度并不相同，且是非线性的。这在对复合材料进行分析时需首先判断材料内部的拉压特性，并结合不同的强度准则对其进行分析。此外，复合材料的几何非线性及物理非线性也是要特殊考虑的。

复合材料的可设计性是它超过传统材料的最显著优点之一。由于复合材料具有不同层次上的宏微观结构，如复合材料层合板中的纤维及纤维与基体的界面可视为微观结构，单层板可作为微观结构，而层合板作为宏观结构，因此可采用微观力学理论和/或数值分析手段对其进行设计。设计的复合材料可以在给定方向上具有所需要的刚度、强度及其他性

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

能，而各向同性材料则不具有这样的可设计性。通常，在不是最大需要的方向上也具有过剩的强度和刚度。

1.3 复合材料结构设计中所面临的问题

1）工程结构设计原则由静态设计向动态设计过渡，在复合材料结构的设计中，许多问题都与结构的动态性能有关，因此应对复合材料结构进行动态分析。例如结构的动态力学性能分析、动态响应分析，以及各种自激振动的产生和控制等。

2）工程结构发生的力学，热学以及电磁学等现象往往是瞬态过程。因此，应以瞬态波动力学的观点去设计复合材料结构。结构的动态响应与其静态问题有着本质的差别。利用弹性动力学理论对瞬态动应力数值分析，可以发现结构的动应力集中系数与静应力集中系数不同。例如含圆形孔洞的弹性体动应力集中系数可达到静应力集中系数的 1.15 倍。

3）许多工程结构承受的载荷是随机性的，以及在机械设备的频繁起动中其承受的载荷是动态的。研究在交变动态载荷下，基于载荷谱设计一个安全可靠的结构是现代工程结构设计的特点。现代工业的发展，必须考虑交变载荷作用下的疲劳强度、寿命等问题。

4）由线性结构系统的设计转向非线性结构系统的设计，如薄壁板壳结构承载时的大位移、大变形等产生的几何非线性问题。

5）目前已从研究定型结构转向开发研制智能结构、自适应结构。加工对象由金属材料开始转向复合材料、功能材料、智能材料。

6）研究的对象由简单结构系统拓展到复杂系统，如流固耦合、气固耦合、机械运动与热学现象或电磁现象耦合系统等。

7）材料和结构强度分析要充分考虑复合材料的特殊性，不仅要考虑复杂应力状态，同时更要注意到材料的各向异性和非均匀性，以及从材料到结构的尺寸和形状变化对使用性能的影响，因此必须修正原有强度理论或探索新的理论。

8）力学与材料科学结合从宏观到微观的各个层次研究材料的力学性能，是现代力学发展的特点。要对结构疲劳损伤及高温蠕变损伤进行研究，需要用到损伤力学的知识，常规的做法是对材料做大量的宏观与微观定量实验观测，工作量很大。计算机的发展使得人们可以用数值模拟方法分析材料损伤演化过程，预测材料及结构的变形、破坏和使用寿命等。

2 复合材料设计的基本思想

复合材料的出现与发展为材料及结构设计者提供了前所未有的好时机。设计者可以根据外部环境的变化与要求来设计具有不同特性与性能的复合材料以满足工程实际对高性能复合材料及结构的要求。这种可设计的灵活性再加上复合材料优良的特性（高比强、高比模等）使复合材料在不同应用领域竞争中已成为特别受欢迎的候选材料。目前，复合材料的应用已从航空、航天及国防扩展到汽车及其他领域。另一方面，复合材料的成本高于传统材料，这在一定意义上限制它的应用。因此，只有降低成本才可扩大它的应用，而材料的优化设计是降低成本的关键之一。

复合材料设计是将组分材料性能及复合材料微观结构同时考虑，其目的就是获得人们所期望的材料及结构特性。与传统材料设计不同，复合材料设计是一个复杂的设计问题，它涉及多个设计变量的优化及多层次设计选择。复合材料设计问题要求确定增强物的几何特征（连续纤维、颗粒等）、基体材料、增强材料、增强物的微观结构以及增强物的体积分数。这样，对于给定的特性及性能规范，要想通过对上述设计变量进行系统的优化是一件比较复杂的事。有时，复合材料设计过程依赖于有经验的设计者借助于已有的理论模型加以判断。

材料设计的传统方法是借助于设计手册，通过对候选材料实行”炒菜法”来完成的。近十几年来，以专家系统形式来自于有经验设计者的启发式推理过程的设计工具已经被很好地发展，并用于处理复合材料设计中的一些问题。基于启发式的方法在简单的材料设计研究中是非常方便的。然而，这种启发式很大程度上依赖于专家系统，并仅能处理一些特殊问题。

数值优化技术对材料的设计提供了一种可行的替代方法。这种方法可对复合材料及结构的一般性问题进行优化设计。例如，对复合材料层合板进行设计，以使其强度达到要求，可利用有限元法并结合适当的强度准则及本构模型对其进行材料及结构参数的优化；对复合材料壳体进行设计，以使其稳定性达到要求，可利用有限元法，并结合相应的失稳模式及准则对其进行系统优化。一般来说，复合材料及结构设计大体上可分为以下步骤，如图 13.6-2 所示。首先，确定复合材料及结构所承受的外部环境载荷，如机械载荷、热载荷、潮湿环境等。第二步，根据所承受的环境载荷选择合适的组分材料，包括组分材料种类及几何特征，这部分工作是基于人们对已有材料体系基本性能的了解和掌握。第三步，是选择合适的制造方法及工艺条件，必要时需对工艺过程进行优化。第四步，是利用微观力学理论或有限元分析方法或现代实验测量技术确定复合材料代表性单元的平均性能与组分材料及微观结构之间的定量关系，进而确定复合材料梁、板、壳等宏观结构的综合性能。第五步，对应于所有外部环境载荷和各种设计参数变化范围，分析复合材料内部的响应，如变形及应力场、温度场、振动频率等。最后，是复合材料及结构的损伤演化及破坏过程分析，主要是利用损伤力学、强度理论、断裂力学等手段。上面这六部分是复合材料及结构设计中重要的基本步骤。

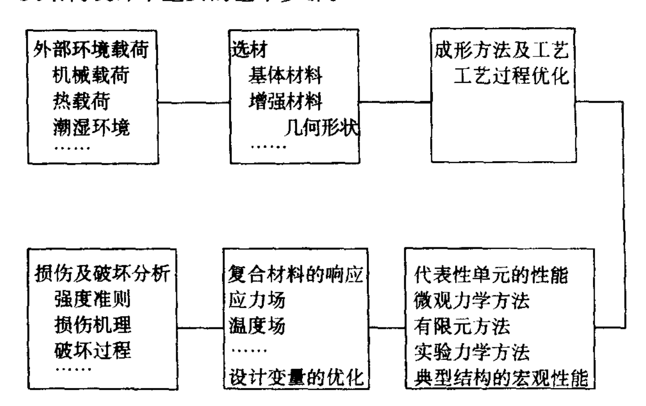


图 13.6-2 复合材料设计的基本步骤

2.1 复合材料的设计条件

（1）结构所提出的要求

为了使结构满足使用中所提出的要求，就必须确保结构能够有效地抵抗外部环境载荷的作用。对于在动载荷及反复加载情况下产生的结构疲劳以及在静载荷和变载荷作用下产生的蠕变，必须保证结构所应有的可靠性及寿命。除机械载荷外，在特殊环境条件下使用的结构，如浸泡在酸溶液中或在高温下使用的结构等，还必须保证它的耐久性。通常，复合材料结构的强度与刚度的要求是两个主要的方面，常是并存的。

（2）性能及结构重量

结构的性能与结构重量的比值是衡量材料优劣的一个重

要指标。在运输机械和飞行器结构（如车辆、汽车、船舶、飞机、火箭等）中，若结构自身的重量轻，则运输及运载的效率就高，这一点在航空航天领域内就更显得重要。

（3）环境载荷

一般在设计结构系统时，应该明确该结构所处的环境条件。通常的环境条件包括：

1）机械条件——振动、冲击、噪声、加速度等；
2）物理条件——压力、温度、湿度等；
3）气象条件——风雨、雷电、冰雪、日光等；
4）大气条件——放射线、盐雾、风沙等。

上述条件既与结构的强度和刚度有关，同时也与材料的腐蚀、磨损、变质等有关。

（4）可靠性、安全性、经济性

对于飞机、火箭或人造卫星等航空航天器，减轻结构重量，提高有效载荷是设计者追求的永恒主题，复合材料的高比强和高比模正适合这种要求。实际上，当它的结构重量每减少 1 kg 时，其整体重量将减少数千克或更多。称这个倍数为增量系数，因此材料的选择和获得最大限度的安全性的方法对经济贡献很大。除了在航空航天领域的应用外，复合材料及结构已被成功地应用于船舶、汽车、建筑等行业中。对一个结构，可靠性和经济性必须同时考虑，此外还要考虑可修复性和可回收性。对于一些复合材料，如果在设计和工艺过程中进行优化，上述目标是可以达到的。

2.2　复合材料的选材及成形工艺

在实际应用中，复合材料中基本组分材料的选择应该遵循以下两条重要原则：

1）材料的选择应该满足复合材料设计中所提出的要求；
2）材料的选择应满足特定的规范。

选材会影响整个材料设计过程的每个部分。这是因为，一个真正的具有创造性的设计，不考虑所用的材料和制造方法是很难取得成功的。过去常把选材归入材料设计过程的后期阶段，其原因是在大多数的设计中创新部分很少。以前，材料设计的理论基础很不完善，而且还有许多未知的因素，这说明设计者主要依靠前人的经验进行设计。由于计算机技术的迅速发展，在设计过程中就可以采用更为完善和合理的理论模型。这就使设计者更有信心使用新的材料设计思想或使材料在接近失效极限的范围内使用，设计的安全系数越来越小。

可供设计者进行选择的材料种类很多，相应的性能范围也很广。问题的关键在于，虽然一种材料被选用主要是因为在全部性能要求中，它能突出地满足对某种性能的要求，但是这种材料也还具备一些其他辅助的性能。通常，设计中所要求的性能并不一定很多，但要求严格的综合性能则要取决于给定的用途。表 13.6-1 简单列出了一般材料的力学性能、化学性能和物理性能以及相应的主要用途。除了上述两条原则外，材料的成本问题也是选材过程中需要考虑的问题。为了便于比较成本，有时也将成本并到材料的性能参数中。例如，表达式 $P_m\rho/\sigma_{YS}$ 反映了承受拉伸载荷的零件的情况，其中 P_m 为单位重量的成本，σ_{YS} 为材料的屈服强度，ρ 为材料的密度。该式给出了单位长度棒材的成本，其截面足以承受单位载荷。

为了说明复合材料的选材过程，这里我们给出一个实际例子。考虑空间飞行器复合材料及结构的选材。对于飞行器用先进复合材料结构，关键的设计要求是结构具有高的比强度和比刚度。此外，还要考虑太空中的恶劣环境载荷，如热辐射、空气动力学载荷等。因此，在选择飞行器上使用的复合材料及结构时，必须认真仔细地评价材料设计要求，以保证飞行器结构具有优良的热防护及较高的结构强度和刚度。表 13.6-2 总结了飞行器服役期间先进复合材料及结构的特性与特征。从表 13.6-2 中可以发现，除了常规的力学性能外，也还包含其他一些性能，如热膨胀系数、比热容、激光硬化等。

表 13.6-1　材料性能分类及主要用途

分类	典型性能	主要用途
力学性能	强度 韧度 刚度	机械装置；承载结构
化学性能	抗氧化性 抗腐蚀性	化工设备；动力装置；船舶结构；户外结构
物理性能	密度	航空和航天；外层空间；往复式和转动式机械
	导热性	动力传输
	导电性 磁　性	仪器制造；电动机械；电子器件

表 13.6-2　材料选择特性及特征

静态特征	疲劳特征	断裂特征	热特性	制造方法	不利环境
纵向强度 横向强度 剪切强度 弹性模量 泊松比	常幅载荷 变幅载荷 载荷谱	断裂韧度 缺陷增长特征	热膨胀系数 热传导系数 比热容	工艺特征 连接技术 无损检测方法 质量保证	潮湿 温度 激光硬化 核硬化

对于飞行器复合材料结构，选材的影响因素包括可提供的数据库、所需求的材料供应及低的材料成本。通常，一个完整的材料数据库将包括材料的设计、分析、工艺和力学性能。目前，对于材料数据库的一个重要影响因素是缺少由被测试试样所提供的必要”信息”。材料的质量及特性不仅与工艺条件有关，而且也与时间和一些不确定的因素有关。另一个重要选材因素是复合材料的成本。目前，高成本是限制先进复合材料大规模应用的一个主要障碍。随着原材料成本的降低及制造自动化程度的提高，先进复合材料的高成本问题将会得到解决。

复合材料的成形工艺有很多种，已在有关部分作了介绍，此处不再赘述。

2.3　复合材料的材料/工艺/设计一体化设计

复合材料与传统材料相比有许多不同的特点，表现最明显的是性能的各向异性和可设计性。在传统材料的设计中，均质材料可以用少数几个性能参数表示，较少考虑材料的结构与制造工艺问题，设计与材料具有一定意义上的相对独立性。但复合材料的性能往往与结构以及工艺有很强的依赖关系，可以根据设计的要求使受力方向具有很高的强度或刚度，是一种可设计的材料。因此在产品设计同时，必须进行材料结构设计，并选择合适的工艺方法。材料/工艺/设计三者必须形成一个有机的整体，形成一体化。

传统的产品结构设计通常采用顺序的工程方法，产品设计人员不能有效地与工艺设计人员协同合作。因而在设计阶段不能及早地考虑制造工艺中的问题，造成设计与制造的脱节。结果设计出来的产品不能满足性能的要求，只好重新再设计，延长了周期，增加了成本。统计资料表明：在产品的设计阶段尽早考虑产品结构生命周期内所有的影响因素，建立完整统一的产品结构信息模型，将工艺、制造、材料、质

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

量、维修等要求体现在早期设计中。通过设计中各个环节的密切配合，避免在制造和使用过程中出现问题而引起不必要的返工。这样可以在较短的时间内，以较少的投资获得高质量的产品。例如，美国 GE 公司在为美海军研制 F414 发动机时，就采用了集成的设计制造一体化技术；在研制全新的单晶低压涡轮叶片时，使原来的研制周期从 44 周缩短为 22 周。普·惠公司（P&W）在研制美国先进战斗机（ATF）用的推重比为 10 的 F119 - PW - 100 新一代发动机时，采用了一体化产品研制技术，使性能、可靠性、维修性、可制造性及成本等多项指标都达到了最佳的效果。由此看来，在对现代复合材料结构进行设计时应充分考虑到制造过程中的诸多因素，同时也应对其性能进行适当的评价，以判明产品结构是否达到人们所期望的指标。复合材料的材料/设计/制造/评价一体化技术是未来的发展趋势，它可以有效地促进产品结构的高度集成化，并保证其产品的高效及高可靠性。

2.4 复合材料及其结构的软设计

目前，软科学理论发展异常迅猛，已渗透到各个科学领域，出现了许多新学科，如工程软设计理论、结构软设计理论等。计算机模糊控制早已起步，据资料报道，日本、美国已经开始了机械设计软科学理论的研究。从这里可以看出软科学与各个学科结合、渗透的发展趋势。复合材料领域中，“软科学”这个名词还非常陌生。但近几年已经有专家、学者进行了复合材料可靠度方面的研究工作，并取得了很大成果。虽然他们并未意识到”可靠度”就是软科学理论的一个分支，但足以说明复合材料对软科学理论的需求。复合材料软科学理论虽然已经起步，但只是对个别问题的研究，还不完善。

复合材料及其结构软设计，就是利用软科学理论、手段，来进行复合材料设计。例如，复合材料最大拉应力准 $\sigma \leq 1\,000$ MPa则作为设计基准进行材料及结构设计时，有很大缺陷。首先，$\sigma = 999$ MPa 与 $\sigma = 1\,001$ MPa 无实质性差别。但根据准则，前者是允许的，而后者是不允许的。实际上，这里的允许概念是相对的、模糊的，不是绝对的。把模糊集合人为地规定成有明确边界的普通集合，就造成了矛盾，这个矛盾只有用软科学手段才能解决。其次，材料及结构在使用过程中，会有很多随机性因素，确定性判据忽略这些随机性因素，不能说明结构在使用期间的可靠性。目前，软科学手段已在一些领域得到有效应用。在这种形式下，复合材料科学也将向软化方向发展。其原因在于：

1）软科学方法可以克服传统设计中的缺陷　强度允许范围具有模糊性和随机性。如果某一个次要构件的应力稍大于许用应力，只要总的方案可行，仍可采用。按以往的设计方法，尤其是计算机计算时，任何约束条件若被轻微破坏，整个方案即被否决。因此，有可能错过非常优秀的设计方案，甚至最适用方案。这个矛盾只有用软科学手段来解决。

2）复合材料及其结构自身的不确定因素　一般来说，复合材料性能受以下诸方面的影响：组分材料的性能、增强物的尺寸、体积分数及分布、界面形态、成形工艺等。这些影响因素存在较大程度的未确知性、模糊性。此外，由于认识的局限性人为地造成了许多不确定因素。这需要软科学手段来解决。

3）复合材料及其结构使用工况的不确定因素　由于使用过程中的环境载荷的不确定性，使得复合材料结构所承受的载荷及其响应很难用数据或函数关系准确地表示出来，具有随机性、模糊性和未确知性，也需要用软科学手段解决。

3 复合材料结构设计

复合材料结构设计涉及到结构形状、所受环境载荷、边界条件及初始条件、连接情况、结构的功能和特点、承载能力和破坏机理与准则、可靠性及安全性、材料的选择及其性能数据库、成本等一系列问题。一般来说，要想设计出一个性能优良的复合材料结构或产品，需要多方面的知识和经验，作多方面的权衡和比较。应弄清楚所设计的复合材料结构是刚度控制的还是强度控制的；是一次使用、多次使用还是长期使用的；环境条件如何；有没有湿热问题和老化问题；会不会产生蠕变、松弛和疲劳问题；是静力还是动力问题以及结构破坏的后果如何等。要正确安排结构部件的大小及形式，多采用整体部件以减少连接。要考虑设计方案与制造工艺间的协同。此外，材料成本，加费用和维修问题，先进技术和先进工艺的实施问题，数值模拟、实验测试和设计工作的结合问题，采用复合材料结构的性能和效益问题等应搞清楚。下面，就复合材料结构设计中的几个主要问题进行论述。

1）强度规范　复合材料的强度理论是一个非常复杂的问题。尽管人们在这一领域内已经作了一些开拓性的研究工作，但距解决一般的实际问题还相差甚远。目前，复合材料的强度理论已有数十种之多，新的准则还在不断出现，各有其优点和缺点，但都不够完善和成熟，需要在现有强度理论的基础上加以改进，使之更为合理和精确，具有较大的理论价值和应用价值。

建立复合材料结构强度规范的目的就是要避免过于追求性能最佳（高比强、高比刚等）和成本最低而给结构带来可能的失效问题。为了确保必要的强度和安全性，在结构设计中需确立复合材料结构强度的最低基准。通常，所要求的强度基准是：①在使用载荷作用下不发生有害的变形；②在设计载荷作用下不发生破坏；③对于疲劳结构件应具有安全性，并确保一定的使用寿命。一般采用的作法是利用有限元数值分析方法。这种强度的最低基准和确立方法是随结构的不同而不同。

2）使用载荷、设计载荷和安全系数　加载形式及环境因素对复合材料结构设计的关系是非常密切的。静载还是动载，载荷的大小和分布以及时间因素，支承条件和变形约束等，会产生各种力学问题，例如应力与变形场分析、稳定（屈曲）、颤振、动力响应、断裂、疲劳、损伤、蠕变、松弛等，它涉及到复合材料力学和复合材料结构力学。对于受压、受弯和受剪切及其联合作用的复合材料结构件，有时会产生静力的、动力的、黏弹性的、弹塑性的和非线性的屈曲问题。因此，确定复合材料结构的受载情况及力学响应是进行复合材料结构设计的必不可少的主要环节。下面，我们介绍一下使用载荷、设计载荷和安全系数的概念。

使用载荷：结构在实际使用中受到的最大载荷称为使用载荷。

设计载荷：使用载荷乘上安全系数称为设计载荷。

安全系数：结构在使用中，有可能出现目前的知识和技术还未掌握的附加载荷、材料自身的缺陷、理论不完善、制造工艺精度不高和工艺规范不严格，为了确保结构的安全，设计强度应该比计算强度富裕一些，这个设计强度和计算强度的比值称为安全系数。

除了上面的载荷外，环境条件也是重要的设计条件，为适用于恶劣的高温状态、化学溶液环境、放射性环境、真空环境等条件，应同时考虑环境载荷的问题。

3）材料的选择方法　实际上，影响复合材料及结构设计的所用因素都是相互关联的。我们无法界定每一设计程序的先后顺序。对于复合材料的选材，也是这样的。首先，我们需对不同材料体系的基本特性有所了解。借助精确的实验技术或数值分析方法或先进的理论知识，我们可对复合后的材料特性进行评价，反过来为复合材料的选材提供理论上的

依据。一般来说，材料的比较和选择标准，根据用途而变化，然而不外是物性、成形工艺、可加工性、成本等几个方面，至于哪一个最重要应视具体结构而定。

4）基本结构形式　夹层结构可使结构刚度大和重量轻，因而有利于提高屈曲载荷与固有频率，减小变形；有利于隔声和减振；且有了光滑的表面就有良好的空气动力性能。夹层结构适用于承受分布载荷而不适用于集中载荷。采用加筋的结构形式，就可承受集中载荷。通常，筋条的位置影响复合材料的整体和局部性能。

复合材料的加筋结构也是一种结构效能比较高的常用结构形式。由于筋条的存在，它可以明显地提高结构的整体刚度和局部刚度。在结构重量给定的前提下，采用大而稀的筋条能明显提高结构的整体刚度，但其局部刚度较低；采用小而密的筋条，可显著提高结构的局部刚度，但整体刚度较低；采用两者的折中设计方案，则可同时适当提高和照顾整体和局部刚度。与夹层结构相比，在同样重量要求下，加筋结构刚度要差一些，表面光滑的程度也较差。另外，加筋结构的局部和整体应力、变形、稳定性和振动问题也比夹层结构的复杂，需对其进行认真的分析和研究。

多层板壳是复合材料组合梁、夹层板壳和加筋板壳的组成部分。对于弯曲刚度要求较低的结构，例如以传递单向或双向面内拉力为主的板壳结构，采用多层板壳即可。对于同时受弯曲和面内受压、受剪可能产生屈曲破坏的可能，以采用夹层结构或加筋结构为好。对于很薄的多层板壳，会产生大挠度变形和非线性屈曲问题。由于板壳很薄，层间切应力引起的脱层问题就显得不那么重要了。而对于较厚的多层板壳，层间破坏是引起复合材料结构失效的主要原因之一。沿厚度方向的剪切变形影响也变得更为重要了。

随着现代航空航天等高科技领域的不断发展，对结构材料的性能要求也不断提高。经过研究与比较，人们发现传统层合复合材料虽然是理想的轻质高强材料，而且在航空航天领域已取得了大量应用，但作为结构材料，它在剪切强度、损伤容限、抗冲击性、断裂韧度等方面均有致命的弱点，使其应用受到了很大限制。多向编织复合材料由于纤维之间的相互联结显示出很强的整体性，从而克服了层合复合材料的一些弱点。一般来说，三维编织复合材料具有一系列优点，例如提高了剪切强度、提高了断裂韧度和损伤容限、提高了抗冲击特性等。因此，这种结构多用于导弹弹头、火箭发动机喉衬、装甲车辆、火炮构件、穿甲弹、空间结构等。

由于设计者主要是根据复合材料及其结构的设计规范来进行结构设计的，这些设计规范规定的相当详细，现在所能见到的美英等国的设计规范就是如此。所以设计规范的制订是否合理和先进，关系重大。在制订和设计规范时，需要进行多方面的分析和研究，并把最新的研究成果反映到设计规范中去。另一方面，即使是最详细的设计规范，也不可能包罗万象，因为实际问题和具体条件是千变万化的，实际规范不可都规定得非常具体明确，因此仍需设计者根据实际情况灵活应用。

5）结构制造方法　在设计复合材料结构时，成形工艺和制造方法是两个极其重要的问题。实际上，在原始材料成形的同时也就制成了复合材料结构的整体，这是复合材料结构特别是纤维增强塑料结构的特征。这一点在以纤维增强塑料一次成形和连续成形场合更为明显。其他复合材料多少也有与它共同之处。由面板和加强材料相结合一次成形的构件，无论是面板还是加强材料，纤维和树脂都应均匀分布。如果难于一次成形的话，只好分别制出面板和加强材料，然后用胶接或螺栓连接方法将它们组合。

6）结构的疲劳与蠕变　在动的循环载荷作用下引起的破坏称为疲劳破坏，而在一定载荷的长期作用下所导致的破坏为蠕变破坏。通常，对于10^7次循环载荷下材料的持久极限，对金属来说约为拉伸强度的50%～60%，对于玻璃钢约为拉伸强度的20%～40%，碳、硼纤维复合材料为60%～80%。在玻璃纤维增强塑料中取为20%～30%就是安全的。

实际上，结构往往是在比这个持久极限高的循环应力下工作的，因此疲劳破坏时循环次数减少了。纤维缠绕耐压结构，必须是能承受工业上所要求的多次交变内压的结构和像火箭那样只需耐数次交变载荷的结构。后者可归入所谓低周疲劳的范围内。

7）连接问题　对于复合材料结构的设计，连接问题非常重要。纤维增强复合材料主要是依靠纤维来承载的，切断的纤维只有通过基体和界面以剪切力的形式来传递载荷。因为复合材料的剪切强度远比金属材料的剪切强度低，因此接头都比较笨重，可靠性也较差。针对不同的情况，可采用机械连接、胶接或二者的组合。当板材薄且载荷小时，以胶接为好；当板件厚且载荷大时，以机械连接为好；介于其间的情况，宜采用胶接和机械连接，这样可发挥两者连接方式的优点并克服其缺点。

4　复合材料及其结构的虚拟设计

4.1　虚拟技术的基本概念及特点

20世纪50年代以前，对大型宏观结构主要是在物理模型上进行仿真实验，如船体比例模型在水槽内的模拟实验。模型仿真的方法就是利用相似理论将实际结构模型化后做实验，按相似准则找出各参数之间的函数关系，进而为工程结构设计提供合理的参考数据。相似性原理是几何学相似概念的推广，属线性范畴，其应用范围具有一定的局限性。众所周知，与复合材料及其结构有关的许多特性及性能都是非线性的，如含夹杂复合材料的宏观弹性模量与夹杂的体积分数的关系是非线性的，因此仅仅靠比例模型是无法给出实际复合材料及其结构的性能。通常，复合材料结构具有很强的尺寸效应，需结合先进的实验技术和数值分析方法对其进行认真的研究。

由于现代工业的高速发展，对产品结构的性能和可靠性提出了越来越高的要求。20世纪60年代以后，利用计算机技术出现了柔性制造系统（FMS，flexible manufacturing system）。80年代初，随着计算机仿真技术、信息处理技术的发展，出现了以信息集成为核心的计算机集成制造系统（CIMS，computer integrated manufacturing system）。90年代出现了许多与计算机技术相关的新概念，如虚拟制造（VM，virtual manufacturing）、虚拟型号设计（VTP，virtual type project）、虚拟企业（VE，virtual enterprise）、虚拟现实（VR，virtual reality）。计算机虚拟技术可以在抽象的数学模型上进行反复的仿真实验，大大降低研制开发费用、缩短研制周期。特别是能解决实验中难以解决的问题，避免危险实验对生命财产的危害。例如美国波音777客机的研制，从整机设计、制造、各部件性能的测试、组装都是通过虚拟技术实现的。

4.2　复合材料分析（数学）模型的建立

模型是仿真的基础，数学模型是数学仿真的基础。现代计算机技术的进步，大大提高了数学表示的地位，也使得数学仿真在仿真技术中占有特殊重要的地位。它的灵活、方便和通用性，是其他仿真方法无法与之比拟的。

数学模型是在特定的建模目的支配和假设条件约束下，关于真实系统的科学抽象和映射，如图13.6-3所示。举个例子就可以说明这一点，如在薄板的经典层合板理论中，经常假定垂直于中面的法线在变形后仍保持直的并垂直中面，以及法线的长度不变。对于小挠度变形的情况，上述假定不

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

仅给问题求解带来了方便，而且所得到的结果也具有一定的精度。用科学抽象的方法建立数学模型是对实际系统的近似描述，它不可能是无所不包的，也不可能是完全精确的。这就是说，数学模型相对于实际系统而言已经是简化了。即使如此，人们在建立起数学模型之后，仍然觉得它很复杂，尤其是对于比较复杂的问题，因此不得不有意将它简化。实践告诉我们，对于特定的问题来说，决定其特征的各个参量并不是同等重要的，问题的关键在于抓住问题的主要矛盾，才能更好地揭示问题的本质。

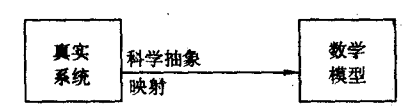


图 13.6-3 数学模型与真实系统的关系

复合材料分析（数学）模型是一个广义概念，它包含一系列与复合材料及其结构性能有关的问题，例如复合材料及其结构的力学性能分析模型（强度、刚度、损伤容限、断裂韧度、稳定性等）、材料选材规范、成形工艺方法（成形方法、工艺控制、工艺过程优化等）、连接问题等。目前，有些特殊问题已基本得到解决，如复合材料的刚度问题。然而，绝大多数问题目前还没有得到满意的解答，如复合材料的强度问题，可靠性问题等。这些问题在某种程度上限制了虚拟设计技术更为广泛的应用。比较明智的作法是，复合材料虚拟设计与其基本性能的研究齐头并进，随时吸收理论、数值分析及实验工作中的最新成果，为复合材料虚拟设计提供坚实、可靠的基础。

4.3 复合材料的虚拟设计

(1) 复合材料的虚拟技术

数学模型的正确与否要用实验模型的结果验证，或用实验结果修正数学模型。与工程结构设计直接相关的是物理模型仿真实验技术。物理模型实验仅是对材料结构在特定工况下的了解。很难得到某一参数单独影响的认识以及获得对结构整体规律性的认识。对于复合材料的设计，由于其自身的特点，计算机仿真比较适用有效。计算机仿真虚拟技术，就是在计算机上实现复合材料的设计、制造、功能测试，优化设计等本质过程。计算机数值模拟方法与实验方法相比具有许多优点。

1）可以研究任何一个设计参量单独变化时对复合材料及其结构性能的影响，如材料常数、宏微观结构的几何参数、边界条件、初始条件等的变化对复合材料结构的强度、刚度、稳定性、可靠性等的影响。不像模型实验那样要求试验时各物理量在满足相似性原理的情况下，才能将实测结果近似地应用到实际结构上。

2）由于避免了大量的复合材料及其结构的制造过程和重复性实验，因此计算机仿真技术可节约大量的研究经费及人力、物力等。

3）由于复合材料及其结构的设计、制造、性能优化及性能测试都可在计算机上完成，因此虚拟设计技术可缩短新型复合材料的研制周期。

4）可处理数学上无法求解或现有条件无法实现的过程。

建立数学模型后进行虚拟实验，通过计算机仿真，找到最佳方案，而让物理模型试验作为校核用。例如：美国航空和航天局在研究200℃以上温度的宇航材料时，从复合材料的黏接剂、结构形式、实验测试等都是通过在地面模拟试验和计算机仿真完成的。

复合材料的设计包括功能设计，结构设计和工艺设计等三个部分。功能设计是指复合材料的性能满足使用条件的设计；结构设计是指由承载条件和工作环境、确定结构的形状和尺寸，以确保结构具有足够的使用寿命和可靠性；工艺设计是指满足性能与结构要求的成形方法，并做到制造成本低廉。计算成本时，不仅应考虑材料的成本，还应计及工序成本和维修费用。在复合材料的设计阶段，要求对设计的合理性和可靠性加以评价。同时在结构服役前，也希望对复合材料的工作状况，如对结构的静态和动态性能，进行预测。

(2) 复合材料结构的虚拟技术

计算机虚拟实验的研究是为复合材料结构设计做数据准备的。复合材料结构设计是基于各局部结构分析的再创造过程，即在保证各部分结构之间的互相配合的情况下，根据复合材料结构性能、可靠性、安全性及维修性的要求，甚至是更多目标函数的要求，对材料和结构形式进行设计方案的优化和参数的设计。复合材料结构设计一般包括以下研究内容：

1）根据功率、流量等要求确定复合材料结构的尺寸。

2）根据空间位置、运动方向等要求确定结构的布置。

3）由环境定出对材料的要求，如抗腐蚀、抗辐射、隔热、隔声等。

4）根据多目标函数和约束条件的要求，对主体功能和辅助功能载体进行优化设计。

5）将各局部结构组合成总体结构，分析各功能载体对总体结构的影响和作用。对整体结构系统进行技术经济分析和评价。必要时，对结构修改，重新进行方案设计，以得到全局优化设计。

目前，由于对复合材料产品及结构使用寿命和安全性要求的不断提高，可靠性设计及维修性已成为现代结构设计中的重要内容，并在制造、使用和维修上予以保证。可靠性设计是指为达到产品结构的性能指标而进行的设计，如对复合材料结构的强度和刚度、隔热和隔声等的要求。近年来，复合材料在汽车工业中得到了更多的青睐，如汽车的防护罩开始采用整体成形的纤维增强塑料。在载货汽车的设计中，不仅要求完成运输货物的任务，而且还要求无故障可靠运行20万千米。一个处于高温条件下工作的部件要求其不发生蠕变失效实现功能10万小时以上。钱学森曾说：“产品的可靠性是设计出来的…”。设计阶段决定了产品的固有可靠性，因此在设计阶段一定要重视复合材料结构的可靠性设计。

复合材料结构设计是利用已掌握的知识和方法，在保证结构具有足够的强度和刚度情况下，尽量降低材料的消耗量，提高产品的功能，最后计算机数值迭代过程确定工程结构设计的最优方案。复合材料的性能除了与纤维和基体的种类、体积含量有关外，还与复合材料的微观结构参数密切相关。因此可根据结构的使用情况及外部环境，选择适当的匹配参数以满足对结构设计的要求。数值模拟能根据仿真结果修改宏观结构布局、改变调度控制策略，从而修改不合理的设计方案，提高设计水平，保证产品质量。

(3) 复合材料及其结构的虚拟设计及智能制造系统

复合材料一体化制造系统是根据材料设计、结构设计、工艺及可靠性评价平行发展的概念。图 13.6-4 显示了复合材料一体化制造系统的流程框图。从这个图中，我们清楚地看到复合材料及其结构一体化制造需经过复合材料及其结构的基本测试、材料及结构的设计、材料选材、外载分析、初步外形设计、有限元分析、优化设计、破坏与失效判断、成形及工艺过程优化以及试样制作等一系列步骤。它们之间是相互关联、相互影响的，因此需将复合材料及其结构的一体化制造过程作为一个系统加以认真仔细地研究，不可轻视某一环节的作用。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

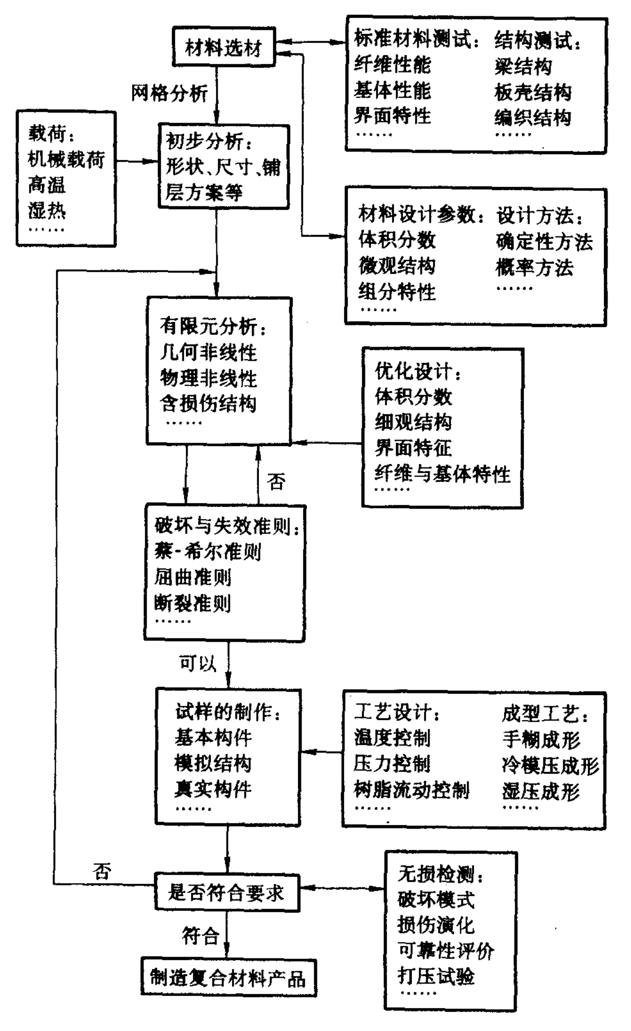


图 13.6-4 复合材料及其结构的虚拟设计及制造

为了说明复合材料虚拟设计及制造系统对实际制造系统的作用，我们首先介绍一下实际制造系统与虚拟制造系统的概念。一般来说，复合材料实际制造系统是由实际物理系统、实际信息系统和实际控制系统三部分组成的。实际物理系统包括所有物质实体，如材料、设备、模具、控制器等；实际信息系统包括信息处理与决策，如信息传递、设计等。实际信息系统可以通过媒介与实际控制系统和实际物理系统交换信息。虚拟制造系统是由虚拟物理系统、虚拟信息系统和虚拟控制系统组成。

复合材料智能制造系统是由虚拟制造系统和实际制造系统组成，如图 13.6-5 所示。虚拟物理系统可以根据所需要的产品、现存设备和材料形成，而实际物理系统由选择的设备、材料（包括它们的组分）和输入到虚拟信息系统中的初始工艺参数确定。实际工艺参数由来自于虚拟物理系统的信息输出所调整的虚拟信息系统和虚拟控制系统确定。虚拟传感信号和虚拟产品性能也是由虚拟信息系统和虚拟控制系统所提供的。实际产品工艺依赖于实际工艺参数。实际物理系统的传感信号被输入到实际信息系统，然后实际信息系统通过与虚拟传感信号的在线比较确定适当的调整工艺参数。通过无损评价，产品最后的性能及指标可被确定下来。

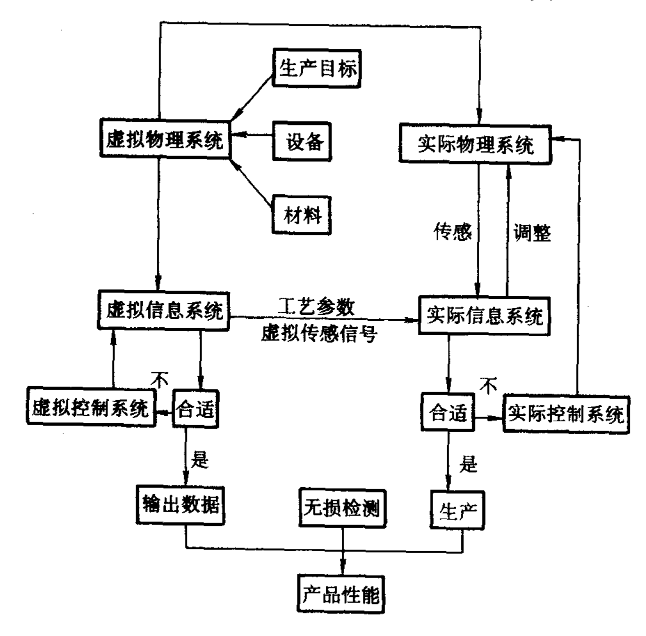


图 13.6-5 复合材料智能制造系统

编写：梁 军（哈尔滨工业大学）
周振功（哈尔滨工业大学）
吴林志（哈尔滨工业大学）

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

中 国 材 料 工 程 大 典
CHINA MATERIALS ENGINEERING CANON

第10卷 复 合 材 料 工 程

第 14 篇

复合材料结构设计与分析

主 编 沈 真

编 写 沈 真 童贤鑫 杨乃宾
谢鸣九 李 野 陈普会

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

第1章 概 述

先进复合材料是20世纪60年代首先在航空航天领域崛起的一种新材料，一经问世就显示了强大的生命力。目前先进复合材料（主要是聚合物基复合材料）在航空航天结构中已经获得了广泛的应用，并已与铝合金、钛合金、合金钢一起成为航空航天的四大结构材料。

减轻结构重量对现代飞行器具有特殊重要的意义。先进复合材料具有比强度和比刚度高、性能可设计、抗疲劳和腐蚀性能好和易于整体成形等许多优异特性，将其用于航空航天结构上，可比常规的金属结构减重25%~30%，并可明显改善其气动弹性特性，提高飞行性能，这是其他材料无法或难以达到的。先进复合材料的广泛应用还可进一步推进隐身和智能结构设计技术的发展，因此，先进复合材料在航空航天结构上应用的部位和用量的多少现已成为衡量航空航天结构先进性的指标之一。同时由于其优越的性能，近年来在民用建筑、桥梁、石油管道和设施、汽车、船舶等结构中也得到了广泛的应用。由于先进复合材料首先在航空航天结构中得到广泛应用，因此其设计与分析技术的主要来源与内容均取自航空航天工业的经验，无论是军用或民用的所有运输行业（航空航天、地面、铁道与航海），以及其他的应用情况，包括一般的工业产品，都将发现这些技术是很有用的。

本篇主要以航空航天复合材料为背景，根据国际上在结构复合材料设计、分析等领域的最新进展和共识，比较全面、详实地总结了高性能复合材料的设计、分析特点、方法、适用范围和应用技术等。

1 复合材料在结构中的应用

在欧美，20世纪60年代开始复合材料的发展阶段，70年代初期进入应用阶段。80年代以后服役的战斗机，其机翼、尾翼等部件基本上都采用了先进复合材料，用量已达到机体结构重量的20%~30%。美国20世纪80年代研制的隐身飞机B-2机翼结构，复合材料的用量已达到60%以上，并采用了多梭截面碳纤维和三向编织结构等新技术。充分体现复合材料结构气动弹性剪裁特性的前掠翼技术验证机，美国的X-29（1984年12月14日首飞）和俄罗斯S-37“金雕”（1997年9月25日首飞），更是复合材料用于飞机结构后创造的奇迹。

复合材料在民机上的应用，考虑到飞机的安全性和经济性，所以比较慎重。为了提供技术和信心，以便生产厂商在他们未来的飞机上应用复合材料，美国NASA在1976~1985年赞助执行了飞机能效（ACEE）计划。该项计划的执行为复合材料在尾翼级结构部件上的应用提供了全部技术，近年来国外投入使用的民用飞机的尾翼基本上都采用了复合材料。为了进一步将复合材料扩大用于机翼和机身这一类主结构，美国NASA在1987~1995年又赞助执行了先进复合材料技术（ACT）计划，目的在于提供制造成本上有竞争力的复合材料机翼和机身的技术。已有的研究结果表明，采用干缝合预成形件/树脂膜熔浸（RFI）技术可以生产出成本上有竞争力的复合材料机翼。将在21世纪初投入使用的民用客机A380结构的复合材料用量达到22%，而Boeing787将达到50%。

直升机上复合材料的用量已达结构重量的50%~60%，如美国的武装直升机RAH-66，其复合材料用量达结构重量的41%。美国的垂直起落、倾转旋翼后又可高速巡航的V-22“鱼鹰”达到51%，几乎是一个全复合材料飞机。迄今为止，世界上已有许多小型的全复合材料飞机问世，其中著名的“星舟一号”客货两用机已通过适航鉴定；举世闻名的“旅游者”曾创下不加油、不着陆，连续9天环球飞行的世界纪录，为先进复合材料卓有成效的应用带来了成功与骄傲。

我国从20世纪60年代末开始复合材料及其在飞机结构上的应用研究，70年代中期研制成功了第一个复合材料飞机结构件——某歼击机进气道壁板。80年代中期带有复合材料垂尾的战斗机首飞上天。1995年带有整体油箱的歼击机复合材料机翼研制成功，这标志着复合材料在我国飞机结构中的应用上了一个新的台阶。目前几乎所有的在研飞机均不同程度地带有复合材料部件。2000年Y7复合材料垂尾通过了适航审定，这标志着复合材料在民用飞机上的应用也进入了一个新的时代。与此同时，直升机复合材料的应用已由仿制阶段迈入了自行设计阶段。碳纤维/聚酰亚胺外涵道机匣的研制成功则标志着复合材料在发动机冷端部件上也开始得到了应用。

复合材料在航天领域的导弹、运载火箭、航天器等重大工程系统以及其地面设备配套件中都获得广泛应用，主要有下述几个方面：

1）液体导弹的弹体和运载火箭箭体材料有推进剂储箱（如最新的“冒险星”X-33液氢储箱）、导弹级间段、高压气瓶等。

2）固体导弹和运载火箭助推器的结构材料和功能材料，如仪器舱、级间段、弹体主结构（多级发动机的内外多功能绝热壳体）、固体发动机喷管的结构和绝热部件。如美国“MX”“三叉戟”“潘兴”“侏儒”等导弹和法国“阿里安-5”火箭助推器的各级芳纶和碳纤维环氧基复合材料壳体及碳/酚醛、高硅氧/酚醛的喷管防热件。

3）各类战术战略导弹材料，如战术导弹的弹头端头帽，战略远程和洲际导弹弹头的锥体防热材料，弹头天线窗的局部防热材料。

4）机动式固体战略导弹（陆基和潜艇水下发射）和各种战术火箭弹的发射筒。

5）卫星整流罩的结构材料（如端头、前锥、柱段、倒锥等）和返回式航天器（人造卫星、载人飞船）再入时的低密度烧蚀防热材料。

6）返回式卫星和通信卫星用的复合材料构件有太阳能电池基板、支撑架；天线反射器、支架、馈源；卫星本体结构外壳、桁架结构、中心承力筒、蜂窝夹层板；卫星气瓶和卫星接口支架等。

7）含能复合材料（固体火箭复合推进剂），所有的固体火箭发动机都采用不同能量级别的推进剂，它们是由热塑性或热固性高分子黏合剂为基体，其中添加氧化剂和金属燃料粉末（增强相）经高分子交联反应形成的复杂多界面相的填充弹性体的功能复合材料。

2 复合材料结构的特点

2.1 结构性能方面

（1）比强度和比刚度

飞机结构上使用的复合材料以碳纤维/环氧树脂为代表，它具有高的比强度（σ_b/ρ）和比刚度（E/ρ），可使飞机的结构重量大幅度减小。表14.1-1列出了几种单向复合材料与常用金属材料性能的比较。更为先进的T800/改性环氧树

表 14.1-1 几种结构材料性能比较

材料	拉伸强度/MPa	拉伸模量/GPa	比强度/MPa·cm³·g⁻¹	比刚度/GPa·cm³·g⁻¹	密度/g·cm⁻³
铝合金	420	72.0	151.1	25.9	2.78
钢（结构用）	1 200	206.0	152.9	26.3	7.85
钛合金	1 000	116.7	221.2	25.8	4.52
玻璃纤维/聚酯复合材料	1 245	48.2	623.0	24.1	2.0
高强度碳/环氧树脂	1 471	137.3	1 014	94.7	1.45
高模量碳/环氧树脂	1 049	235.0	656.0	146.9	1.60
芳纶/环氧树脂	1 373	78.4	981.0	56.0	1.40

脂的比强度可高出铝合金 10 倍，比刚度高出 4 倍。

（2）各向异性和性能可设计性

由单向预浸带铺叠并固化而成的层压结构是目前飞机复合材料结构的主要形式。单向带呈现强烈的正交异性（沿纤维方向的性能与垂直纤维方向的性能差别很大），可以在不同的方向铺设不同比例的单向带，来满足结构平面内所需方向性能的要求。设计出的层压结构可以是各向同性，也可以是各向异性的；可以是对称均衡，也可以是非对称非均衡的。这个特点给设计师留下了更为自由的设计空间，使设计师可以实现过去用各向同性的金属材料无法实现的梦想。利用先进复合材料的低密度进行等代设计实现减重目标，是早期的复合材料结构设计方法，远远不能发挥复合材料的优势。前掠翼飞机和零热膨胀系数结构只是利用复合材料层压板的各向异性和性能可设计性，来实现设计师创新设计的范例。当然各向异性给结构设计、分析和制造增加了困难，这也是复合材料结构设计的特点之一。

复合材料结构设计分为互相联系的两个层次，即复合材料层压板设计（相当于材料设计）和结构设计，这是复合材料结构设计的另一特点。

复合材料层压结构各向异性的另一表现为层间性能远低于其面内性能，以及其组分材料——纤维与基体力学性能的巨大差异，使得复合材料层压结构的破坏机理与金属结构完全不同，从而冲击损伤和分层成了设计考虑的关键。

（3）损伤、断裂和疲劳行为

各向异性、脆性和非均质性，特别是层间性能远低于层内性能等特点，使复合材料层压板的失效机理与金属完全不同，因而它们的损伤、断裂和疲劳性能也有很大差别。另一方面，复合材料构件制造目前主要靠人工铺贴和热压成形，再加上加工、运输过程中可能受到的外来物冲击，其制件会比金属制件更易带有程度不等的缺陷/损伤。表 14.1-2 概述了影响复合材料结构与金属结构疲劳和损伤容限的因素比较。

表 14.1-2 影响疲劳和损伤容限的因素比较

内容		金属	复合材料
主要损伤原因		疲劳、腐蚀、应力腐蚀	外来物冲击、制造损伤
关键损伤类型		裂纹	冲击损伤、分层
危险载荷形式		拉伸	压缩
应力－应变行为		有屈服阶段	大多直至破坏均呈线性
缺口敏感性	静强度	不敏感	相当敏感
	疲 劳	非常敏感	不敏感

续表 14.1-2

内容	金属	复合材料
破坏前损伤的可检性	通常目视可检	可能目视不可检
损伤扩展	沿主裂纹扩展，并有规律可循	多种损伤形式扩展，尚无规律可循
静强度和疲劳分散性	小	大

1）主要的缺陷/损伤类型　裂纹是金属飞机结构的主要损伤形式。复合材料结构的关键缺陷/损伤形式是界面脱胶、分层和低能量（特别是低速）外来物产生的冲击损伤。冲击损伤的威胁在于当内部产生大范围基体开裂和分层时，外表面往往仍目视不可检，但其压缩承载能力已大幅度下降（外表面目视勉强可检的冲击损伤可使其压缩强度降为无损强度的 40%）。分层是复合材料层压结构特有的损伤形式。生产过程中工具坠落、撞击；使用过程中跑道碎石及冰雹、鸟类等外来物冲击，以及局部层间应力集中或结构超载，都可能引起内部分层。这类损伤的存在和扩展对层压板或结构强度和刚度下降的影响是显著的。

2）缺口敏感性　金属一般都具有屈服阶段，而复合材料往往直至破坏其应力－应变曲线仍呈线性，所以复合材料的静强度缺口敏感性远高于金属。但复合材料的疲劳缺口敏感性则远低于金属，其疲劳缺口系数（一定循环次数下，无缺口试件疲劳强度与含缺口疲劳强度之比）远小于静应力集中系数，并且在中长寿命情况下接近于 1。

3）疲劳性能　金属对疲劳一般比较敏感，特别是含缺口结构受拉－拉疲劳时，其疲劳强度会急剧下降，但复合材料一般都显示有优良的耐疲劳性能。对于常用的纤维控制的多向层压板，在拉－拉疲劳下，它能在最大应力为 80% 极限拉伸强度的载荷下经受 10^6 次循环。在拉－压或压－压疲劳下，其疲劳强度略低一些，但 10^6 次对应的疲劳强度一般约为相应静强度的 50%。特别是压－压疲劳下含冲击损伤试样在 10^6 次对应的疲劳强度，一般不低于相应静强度的 60%。另外含冲击损伤和分层的复合材料结构在疲劳载荷下，一般很难观察到它们在疲劳下的扩展，即使出现损伤扩展，也往往出现在寿命后期，并且很难确定其扩展规律。

4）刚度降　对金属结构，一般不考虑由疲劳载荷引起的刚度变化，但对复合材料结构，特别是承受高周疲劳的直升机旋转部件（如旋翼桨叶），有时需要加以考虑。

5）分散性　复合材料静强度和疲劳强度的分散性均高于金属，疲劳强度尤为突出，因此在对复合材料结构进行疲劳验证时，除寿命分散系数外，有时还同时考虑载荷放大系数。

（4）环境影响

除了极高的温度，一般不考虑湿热对金属强度的影响。但复合材料结构则必须考虑湿热环境的联合作用。这是因为

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

复合材料的基体通常为高分子材料，湿热的联合作用会降低其玻璃化转变温度，从而引起由基体控制的力学性能，如压缩、剪切等的明显下降。对金属结构腐蚀是严重的问题，而复合材料结构通常有良好的抗腐蚀性能。

（5）导电性

金属有着良好的导电性，复合材料的导电性则差得多。因此复合材料结构设计必须有专门的防雷击措施，油箱部位要有专门的防静电设计，同时对安装大量仪器仪表的设备舱和雷达罩，要进行特殊的电磁相容性设计。

2.2 结构设计和制造工艺方面

金属飞机结构一般由蒙皮、梁、墙、桁条、肋、框等零组件，通过大量的紧固件机械连接装配而成。各金属材料零组件，通常采用机械加工、压延、锻、铸和焊接等工艺方法制造，这是由金属材料的可切削性、可锻性、可延展性和可熔性等固有特性所决定的。

复合材料的特点是材料与结构同时形成，蒙皮、梁、墙、桁条、肋、框等结构元素的连接可以在材料（同时也是结构）形成的同时，采用共固化、缝合、编织和 Z-pin 等工艺来实现，从而可一次设计与制造出具有复杂功能的大型整体结构件，大大减少零件与紧固件的数量，并可大大减少机械加工和装配工作量，大幅度减重、提高性能和降低制造成本。由于上述特点，复合材料结构更要强调设计与制造工艺一体化。

3 复合材料飞机结构设计用规范概述

复合材料在飞机主要结构中的应用始于 1970 年。当时所用的飞机设计规范和标准并没有包含复合材料结构的内容，复合材料结构设计时基本上是套用金属结构的设计要求与验证方法。1976～1982 年美国空军怀特航空研究院（AFWAL）航空系统分部（ASD）主持并赞助了复合材料结构完整性实施计划（Structural Integrity Roadmap）。该计划通过研制 F/A-18A/B 复合材料机翼、AV－8B 复合材料机翼和前机身，深入研究了复合材料飞机结构的完整性要求。研究表明复合材料与金属结构性能有很多不同，特别是损伤、断裂和疲劳性能与金属有很大差别，金属结构的设计与验证方法往往不能直接用于复合材料结构。同时还发现冲击损伤和湿热效应等是影响复合材料结构性能的重要因素，需在设计中加以重点考虑。在此基础上，美国空军 1985 年 2 月 28 日颁布的规范 MIL－A－87221“飞机结构通用规范”和美国海军 1985～1987 年颁布的规范 MIL－A－8866B（AS）“可靠性要求，重复载荷，疲劳和损伤容限”和 MIL－A－8867C（AS）“地面试验”中都增添了有关复合材料的内容，详见《复合材料飞机结构耐久性/损伤容限设计指南》附录 A。鉴于增添部分的内容多为定性认识，还没有给出定量的处理建议，特别是对损伤容限的要求。为此，美国空军于 1982～1987 年赞助 Boeing 公司军机分部和诺思罗普公司，完成了一项复合材料主结构损伤容限要求与设计方面的研究计划。美国新型歼击机 F－22 的复合材料机翼研制，就充分采用了这一计划的研究成果，同时这些成果也构成了美国空军新规范，即 1990 年 6 月 8 日颁布的 AFGS－87221A“飞机结构通用规范”中新增添内容的基础，这些内容包括具体的损伤容限要求和低能量冲击的耐久性要求等。1998 年 10 月 30 日颁布的 JSSG－2006“联合使用指导性规范 飞机结构通用规范”，是美国海军和空军当局在 AFGS－87221A 的基础上，考虑了海军飞机的特殊要求和海军的使用经验后提出的统一规范文本。

复合材料在民机上的应用比军机要迟，考虑到飞机的安全性和经济性，所以比较慎重。20 世纪 70 年代中期，由于能源危机迫使美国实施飞机能效计划（ACEE），该计划包括了复合材料飞机主承力结构的研制。为了对所研制的复合材料结构部件给出适用的适航审定方法，美国联邦航空管理局（FAA）于 1978 年 7 月 10 日颁布了咨询通报 AC20－107“复合材料飞机结构”，这是第一个有关复合材料的规范文件。其不足之处在于对复合材料结构的疲劳/损伤容限验证内容中，只是笼统地要求至少不低于同类金属结构的安全水平。Boeing727 的升降舵（1979 年 12 月 7 日通过适航——以下同）、L－1011 副翼（1981 年 8 月 24 日）和 Boeing737 水平安定面（1982 年）就是在它的指导下完成设计和适航审定的。在这项文件的基础上，法国于 1981 年 2 月 12 日颁布了同时适用于军机和民机的技术备忘录 81/04 STPA/EG，欧洲联合适航当局颁布了“JAR 讨论纪要”。经过一段时间的实践，并根据同一时期所获得的军机和民机的设计和使用经验，FAA 于 1984 年 4 月 25 日重新修订颁布了新的咨询通报 AC20－107A“复合材料飞机结构”。在该项文件中，首次明确提出了对冲击损伤的设计与验证要求，损伤无扩展的设计概念，并强调了对湿热影响的验证要求等。它是目前对民用飞机复合材料结构取得适航认可所制定的最权威和最详尽的文件。迄今为止所有投入航线飞行的民用飞机复合材料部件的适航审定都是按照这一咨询通报来执行的。欧洲联合适航当局于 1986 年 6 月颁布的咨询通报 JAR ACJ25.603“复合材料航空器结构”实际上只是它的翻版。

我国“六五”（1980～1985 年）期间即已开始将复合材料用于飞机主要部件，但按照结构完整性要求进行复合材料飞机主承力结构的设计与验证，则始于 1986 年。在对带整体油箱的复合材料机翼和新歼复合材料垂尾与鸭翼设计研制与验证过程中，开展了包括确定设计许用值，验证损伤无扩展设计概念以及全尺寸结构完整性验证内容和方法等方面的研究。通过上述型号的研制，国内对复合材料结构的设计与验证技术逐渐形成了比较系统的认识，并积累了一定的数据和经验。迄今为止我国军用飞机的设计使用的强度规范基本上没有给出复合材料结构的设计要求和准则，为了满足军用飞机复合材料结构设计的要求，在参考美国最新设计军用规范和总结国内设计与使用经验的基础上，目前正在对原有规范进行重新修订。“中国民用航空条例第 25 部（CAAR－25）——运输类飞机适航标准”和 FAA AC20－107A“复合材料飞机结构”则是我国民用飞机复合材料结构设计、验证和通过适航审定必须严格遵守的适航条例与咨询通报。

4 复合材料结构设计和验证概述

4.1 设计方法概述

复合材料在军机和民机上应用的实践表明，复合材料飞机结构的设计和评定主要通过结构选材、确定设计许用值、结构选型和结构细节设计、工艺筛选、质量保证以及采用“积木式”验证试验等措施来实现。复合材料结构的设计步骤概括如下。

1）结构选材 除了考虑基本性能、工艺性和成本因素外，根据部件的设计要求，着重考虑材料体系的韧性性能（如损伤阻抗和冲击后压缩强度等）和最高使用温度等环境因素。

2）确定设计许用值 采用蒙皮的典型铺层和厚度，通过试验确定设计许用值。其中重点是典型铺层层压板试样的冲击后压缩破坏应变、开孔拉伸破坏应变和连接许用值，同时应考虑湿热影响和分散性，必要时还应给出有关的疲劳性能。由于通常认为复合材料结构中缺陷不可避免，而且初始缺陷（特别是冲击损伤）对结构强度有严重影响，即使是用于静强度校核的设计许用值也必须考虑初始缺陷的影响。

3）结构选型和细节设计 根据结构设计要求，包括外形

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

和外部载荷条件等，选择适当的结构形式。必要时，需要进行结构选型试验，以确定最佳的结构形式。对损伤容限关键部位要考虑结构形式抵抗冲击损伤的能力。细节设计时应特别注意避免结构受到面外载荷，对开口补强的设计应谨慎。蜂窝结构和薄蒙皮结构应注意冲击损伤带来的维护问题。

4）典型结构件和含结构关键特性的组合件验证试验由简单到复杂，通过积木式设计验证试验方法，分阶段早期验证证实所选择的关键部位结构形式能满足规定的设计要求。特别是金属/复合材料混合结构中复合材料结构部分的耐久性和损伤容限验证应在该阶段完成。

5）全尺寸部件的验证试验。验证结构部件是否满足结构完整性要求，通常包括全尺寸部件的静强度验证和金属/复合材料混合结构中金属结构部分的耐久性/损伤容限验证。

4.2　设计流程

复合材料结构性能的可设计性和结构成形与材料形成同时完成，以及对使用环境因素敏感（湿热、冲击损伤等）等特点，促使复合材料结构设计采用并行工程方法。

复合材料结构设计比金属结构更加强调材料性能、结构设计与分析和制造工艺三个主要方面的综合协调，如图14.1-1所示。复合材料结构设计流程示意图如图14.1-2所示。

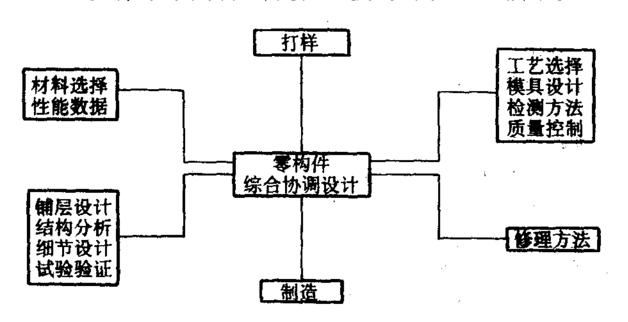


图14.1-1　复合材料零构件综合协调设计关系示图

4.3　发展趋势

（1）并行工程的设计方法

这种方法是由设计师、应力分析、材料和工艺、制造、质量控制、后勤保障工程师（可靠性、维护性和生存性）和成本估算师组成的团队联合同时研制新产品和新系统，它已成为一种可接受的设计方法。

由于现代飞机的性能指标越来越高，飞机从研制到使用所消耗的费用也越来越大。飞机设计得成功与否还必须以效能/费用比是否达到要求来评判。这里的效能包括可用性、可信性和性能，费用是指全寿命周期费用（LCC）。要达到最佳效能/费用比只能运用不断涌现的新技术、综合设计的思想和系统工程的设计方法才能得到解决。并行工程就是适合于系统工程的一种方法。它是指应用系统工程的原理和管理方法，并利用集成的计算机环境而建立的一种新发展的系统工程研制模式和工作模式——并行运行方式。它在对产品的研制、开发和设计的过程中引入一种新的理念和机制，即在上述的全过程中全面加强人与人之间的合作；充分利用高度发展的计算机辅助工具和技术集成以及信息集成系统，做到信息共享、信息交流，使开发和设计人员能大量采用集成技术，及时地完成产品及其工程（如生产、维护过程等）的设计和评价，可显著地改善产品的设计质量和加快研制周期。

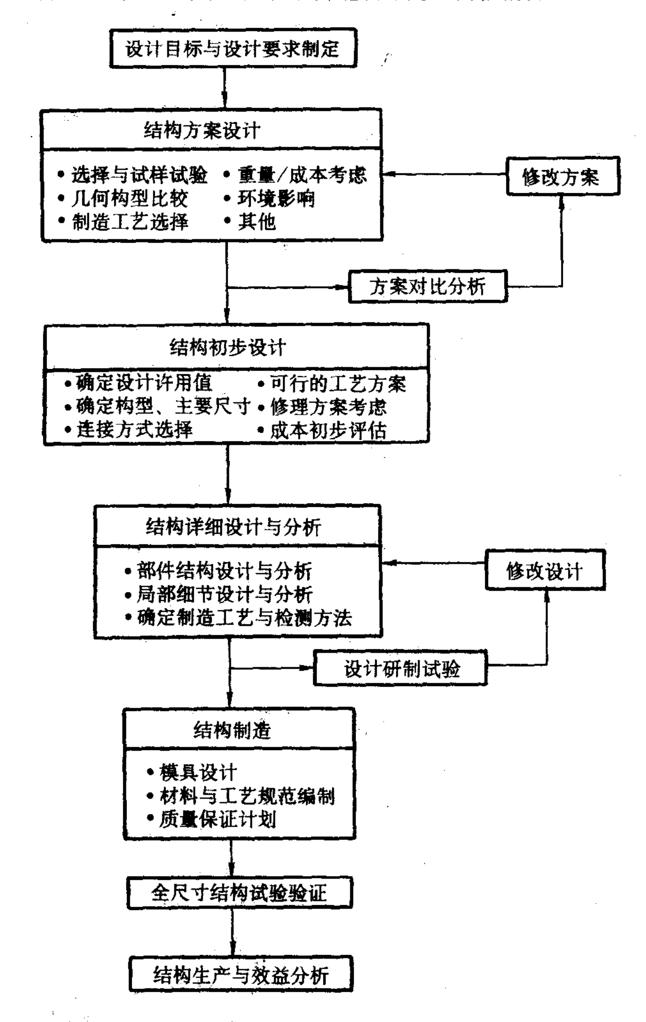


图14.1-2　复合材料结构设计流程示意图

由于研制特点以及低成本设计的迫切需要，复合材料结构比金属结构更强调从研制开始就要求全寿命周期过程中各个时期的专家、参与者协同工作，因此，复合材料结构研制更需要采用并行工程的设计方法。

（2）满足高性能前提条件下的低成本（affordability）设计与制造概述

由于对航空航天结构高性能的追求，成本成了最大的障碍，特别是由于扩大应用复合材料是当前航空航天结构减重的主要措施，复合材料结构的低成本设计与制造是当前的发展趋势。当前在发展低成本材料技术、低成本模具技术和以ATL（automated tape-lying）和ATP（automated tow placement）为代表的自动化铺放技术，和以RTM（resin transfer mold），RFI（resin film infusion），VARTM（vacuum assisted RTM）等为代表的液体成形低成本工艺同时，集成结构（integrated structures）的设计和制造构成了当今满足高性能前提下低成本先进复合材料结构（affordable advanced composites structure）工程的新格局。

编写：沈　真（中国飞机强度研究所）

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

第2章　结构设计要求

1　适用的规范和标准

1.1　军用飞机

GJB 775.1　军用飞机结构完整性大纲　飞机要求
GJB 67.＊—1985 军用飞机强度和刚度规范
GJB 776　军用飞机损伤容限要求
HB 7491—1997　军用飞机复合材料结构强度验证要求
GJB 5193—2003　飞机复合材料结构设计要求
JSSG－2006　联合使用指导性规范——飞机结构通用规范

1.2　民用飞机

中国民用航空条例第 23 部，25 部，27 部和 29 部
FAA AC 20－107A　复合材料飞机结构

1.3　其他

按不同结构所要求的设计规范。若缺乏有关复合材料结构的具体要求时，可参考本章给出的要求。

2　一般设计要求

复合材料结构设计除满足金属结构设计的一般要求外，还应满足下列要求：

1）应尽可能利用共固化、缝合或胶接等技术减少结构零件数和减少应力集中源，并尽可能设计成整体构件，以发挥复合材料的优越性。对大尺寸部件还应考虑运输和修理问题。

2）应尽可能避免使复合材料结构承受面外载荷，特别要注意由于偏心或结构变形引起二次应力而产生的面外载荷。

3）应充分考虑制造和使用时的结构可检性。如果没有可靠的检测方法，在设计时必须假设存在大的缺陷/损伤尺寸。

4）应考虑环境对材料性能的影响，环境因素主要包括湿、热和在使用中可能遇到的最大不可见冲击损伤。

5）只要充分考虑了所有其他可能的破坏模式，应允许薄复合材料层压板出现屈曲或扭曲，一般要避免厚层压板失稳。

6）对于飞机某些部位的复合材料结构，如机头锥、机翼与尾翼的前缘和翼尖、整体油箱、电气设备舱等处，由于复合材料的导电性能远不如金属材料高，应进行防静电、防雷击和电磁兼容设计与试验验证，以满足飞机安全要求。

7）在整个结构设计过程中应始终贯彻低成本设计原则。

3　军用飞机结构设计要求

3.1　静强度

金属结构的静强度设计要求原则上适用于复合材料结构，对复合材料结构的特殊要求在于：对每一个飞行情况，复合材料结构许用值的确定必须考虑该情况的工作温度和最严重的吸湿量的联合作用，此时所用的不确定系数（即原来的安全系数）仍为 1.5。由于复合材料结构的强度与其铺层形式、几何形状和载荷形式有关，其 B 基准许用值的确定也必须考虑这些因素。而用大量复杂结构试验来得到复合材料结构的 B 基准许用值是不现实的，所以用代表该结构铺层形式、几何形状和载荷形式的试样确定 B 基准许用值的方法是可以接受的。

3.2　耐久性

（1）一般要求

金属结构的耐久性设计要求原则上适用于复合材料结构，对复合材料机体结构控制应变水平是耐久性设计的关键。与金属结构不同，疲劳寿命和腐蚀不是复合材料结构耐久性的主要考虑，其重点是冲击损伤阻抗，具体设计时满足下列要求：

1）应尽量减少由于工具掉落这样的低能量冲击产生的损伤所需的检测和修理问题。

2）特别是对有机基复合材料，应该考虑使用引起的损伤，如低能量冲击损伤、维护和搬运损伤等，并必须研究它们对修理、维护及功能可能造成的影响。

3）应该证实不会由于表面目视难检的损伤造成零件性能退化，降低功能和需要修理。

4）应保证在严重环境条件下两倍设计使用寿命期间，下述冲击源不会在结构上产生需经常检测和进行大量修理的损伤。

（2）冲击损伤阻抗要求

1）工具冲击　按使用中受到工具冲击的概率将结构分为两类，对这两类结构区域采用的耐久性设计要求如表 14.2-1 所示。

2）冰雹和跑道碎石　还有两种可能对结构耐久性有重要影响的冲击损伤源，即停机时受到的冰雹冲击和地面滑行时跑道碎石的冲击。对飞机能承受的冰雹尺寸选择，应保证其代表了可能遇到冰雹的 90% 以上；而跑道碎石尺寸的选择也应代表大部分所遇碎石，其速度则取决于飞机性能。表 14.2-2 给出了对这两类冲击源采用的耐久性设计要求。

3）操作和踩踏载荷　除了冲击引起的载荷，还需要考虑对制造和使用环境中会遇到的正常操作和踩踏载荷的阻抗要求，下面是所需考虑的载荷要求：

① 操作载荷
很难接近——指只能用手指接近。
头顶容易接近——能用一只手抓住和悬挂。

② 踩踏载荷
很难接近——指在结构上只能用一只脚很难立足。
从上面容易接近——指能以 2 gf 踏到或“跳”到结构上。

表 14.2-1　低能量冲击损伤及其耐久性试验要求（工具冲击）

区　域	损伤源	损伤水平	要　求
1 区 易受冲击区	12.7 mm 直径冲击头 低速 垂直于表面	不超过 8.1 J 的冲击能量或目视可检损伤（冲击能量不低于 5.5 J）	两倍设计寿命期内无功能性障碍或不需要结构修理，且不渗水 不会由于一次 5.5 J 的冲击，产生目视可检损伤
2 区 不易遭受冲击区	与 1 区相同	不超过 8.1 J 的冲击能量或目视可检损伤	两倍设计寿命期后无功能性障碍；若损伤目视可检，外场修理后不渗水

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

表 14.2-2　低能量冲击损伤及其耐久性试验要求（冰雹和跑道碎石）

区　域	损 伤 源	损 伤 水 平	要　　求
所有的垂直表面和向上的水平表面	冰雹： 直径 20.3 mm 密度 = 0.9 g/cm³ 速度 27.4 m/s 垂直于水平表面 与垂直表面成 45°	均匀分布 冲击点中心间距 20 mm	两倍设计寿命期内无功能性障碍，或不需要结构修理 无目视可检损伤
可能冲击到的结构	跑道碎石： 直径 12.7 mm 密度 = 3 g/cm³ 与飞机速度相当	无	两倍设计寿命期后无功能性障碍；如果损伤目视可检，外场修理后不渗水

注意，必须要定义与其中每一个条件有关的接触区域、位置和重量。

(3) 蜂窝夹层结构控制面

这种结构必须设计得很轻，而且很容易用备件更换，并可在场站修理。这种结构不允许水分侵入，也可不要求立即修理。对这类结构允许的冲击能量水平可适当降低，即当受到0.5~0.7 J 的冲击时不会产生外表面目视易检（2.5 mm 深或穿透）的损伤。

(4) 损伤敏感区和细节

飞机上有些损伤敏感区要特别当心，这些区域如下机身和相邻的整流罩、内襟翼下表面和舱门区。这些区域需要用较厚的结构增强，很可能是用玻璃纤维来代替碳纤维。除此以外，由于对轮胎爆裂的损伤敏感性，轮舱区的结构也需要特别注意，类似的结构还有推力反向器附近的结构，它们对来自跑道的冰或其他碎片是损伤敏感的。

1) 最小重量结构，如用于整流罩的结构，如果设计得太轻，会产生过多的维护问题。采用低密度蜂窝芯的夹层结构也是一个例子，同样，面板必须要有最小厚度来防止水分进入芯子，设计时不应依赖面漆来阻碍水分进入，经验已经证实，漆常会被腐蚀或磨蚀，然后水分就会进入。

2) 薄蒙皮蜂窝夹层接头附近区域在部件安装和拆卸时特别容易受到损伤，因此，在合理的接头工作范围内，要使用实心的层压板结构。

3) 控制面的后缘对损伤特别敏感，后部 102 mm 处特别容易受到地面碰撞和装卸撞击，以及雷击，由于涉及蒙皮与后缘的增强，对该区域的修理会很难。合乎要求的设计方法是增加一个承载元件来抵抗后缘正前方的载荷；在后缘本身或后缘上增添易于修理的材料，这种材料的损伤不会危及部件的结构完整性。由于有开裂的趋势和产生密封问题，细节终结处应避免使用密封剂。

4) 不应该将层压板的边缘直接曝露在气流下，因为它们会出现分层。可采取的措施包括：

① 提供不受侵蚀的边缘防护，如共固化的金属边缘元件。

② 提供易于更换的牺牲材料来包裹边缘。

③ 把壁板航前边缘放得低于前一相邻壁板航后边缘的位置。

3.3　损伤容限

金属结构的损伤容限设计要求原则上适用于复合材料飞机结构，应参照执行。但应注意，复合材料结构损伤容限设计主要考虑的损伤形式是冲击损伤，而冲击损伤的特点是，当层压板内部存在大范围分层，且压缩强度急剧下降时，外表面可能仍然是目视不可检的，因此在设计时通常把复合材料结构归为不可检结构。本节规定了复合材料结构的特殊要求。

(1) 缺陷尺寸假设

损伤容限要求含缺陷的结构在规定的使用期内应有足够的剩余强度，这里所指的缺陷包括初始缺陷和使用损伤。使用中外来物低速冲击源产生的损伤，因其可能在使用的任意时刻（包括刚刚投入使用时）出现，而且在整个使用期内，很难用常规的目视检测方法检出，故把它归入初始缺陷，用于损伤容限分析和验证。

1) 初始缺陷尺寸假设　初始缺陷包括 3 种类型，即冲击损伤、分层和划伤。

① 冲击损伤　为保证结构的安全性，确定初始尺寸的基本原则应是目视勉强可见（BVID），一般情况下可采用下列标准：

a) 由 25.4 mm 直径半球形端头冲击物产生目视勉强可检（BVID）的凹坑（深度不超过 2.5 mm）。

b) 由 25.4 mm 直径半球形端头冲击物，以在使用中可能遇到的最大能量（不超过 136 J）冲击产生的损伤。

由于产生目视勉强可检（BVID）凹坑所需的能量与结构厚度有关，对于中等厚度以下（通常小于 6 mm）的结构采用前者，对较厚（通常大于 6 mm）的结构采用后者，具体的能量取上述二者中的较小值。

如果结构没有暴露在外部冲击或维修损伤威胁之下，而且零件在结构闭合之前可进行仔细的检测，可以采用比较低的冲击损伤要求。为使结构在这一降低了的冲击能量准则下通过验证，建议的冲击能量应得到采购方的同意，由冲击造成的损伤（这一损伤在两倍寿命谱载荷作用下有可能扩展到临界尺寸）应能用制造验收用或经验证的专门的 NDI 技术检出。

② 分层和划伤　可选用表 14.2-3 所给出的初始缺陷/损伤尺寸假设。

表 14.2-3　初始缺陷假设

缺陷/损伤类型	缺陷/损伤尺寸
划　伤	长 100 mm，深 0.50 mm 的表面划伤
分　层	分层面积当量于直径为 50 mm 的圆，并具有相对所在位置最危险的形状

2) 使用损伤尺寸假设　使用损伤系指鸟撞等高能量外来物冲击及雷击产生的目视易检损伤。这种损伤尺寸假设应由试验或由试验支持的分析方法确定。

(2) 剩余强度要求

结构的剩余强度应满足下列要求。

1) 含初始缺陷的结构　含有上节规定的初始缺陷尺寸的结构的剩余强度要求与金属结构基本相同，必须能承受 20 倍寿命中出现一次的最大载荷，即若此载荷小于限制载荷，要求结构的剩余强度满足限制载荷要求；但若此载荷大于限制载荷，则不受 1 倍寿命中所出现的最大载荷的 1.2 倍

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

的限制，这是与金属结构不同的要求。

2）含使用损伤的结构 与金属结构相同。

(3）损伤扩展要求

通常将复合材料结构归为缓慢“裂纹”扩展结构，为此可采用两种设计概念，即损伤无扩展概念和损伤扩展概念。

1）损伤无扩展概念 设计通常采用损伤无扩展概念。损伤无扩展应通过由试验支持的分析或由试样、元件或结构件的疲劳试验来验证。损伤无扩展循环数应考虑复合材料的疲劳分散性，试验还应考虑环境的影响。若采用损伤无扩展设计概念的结构，在规定的检查间隔内出现明显的缺陷/损伤扩展时，必须重新设计。

2）损伤扩展概念 采用损伤扩展概念设计的前提条件是：对可能出现的每种缺陷/损伤类型，有在使用载荷谱下可靠的扩展特性数据。同时给出这一扩展规律的统计变异性，并能证实所给出的检测方法足够可靠。

4 民用飞机结构设计要求

军用飞机的设计要求原则上适用于民用飞机，但在下列方面有所不同。

4.1 咨询通报 AC 20-107A“复合材料结构”的有关内容

在咨询通报 AC 20-107A“复合材料结构”中涉及到的条款如下：

5.d. 一般通过限制设计应变水平来处理冲击损伤。

6.g. 应该证明，由制造和使用中能实际预计到（但不大于按所选检测方法确定的可检门槛值）的冲击损伤，不会使结构强度低于设计承载能力。这可通过由试验数据支持的分析，或用试样、元件或结构件级的试验来证明。

7. 结构的验证——疲劳/损伤容限

对复合材料结构的评定，应基于 FAR 23.571，23.572，25.571，27.571 和 29.571 中的适用要求。对完整结构和/或主要结构段进行分析或试验的性质和范围，取决于以前对类似结构进行疲劳/损伤容限设计、结构制造、试验和使用的经验。当没有类似结构的经验时，应进行由 FAA 批准的对部件、结构件和元件的结构研制试验。下列考虑是使用复合材料体系时特有的，并应当在申请者所选择的验证方法中得到体现。当选择损伤容限或安全寿命方法时，应对所考虑结构的几何形状、可检性、有益的设计实践和损伤/退化类型给予重视。

(1）损伤容限（破损－安全）评定

1）应该对结构危险区域的典型结构件、元件和结构件进行重复载荷试验，以确定结构对损伤扩展的敏感性。这种试验是证实损伤容限要求中无扩展方法的基础。这种试验应该评定环境对缺陷扩展特性的影响和无扩展的有效性。试验用的环境应适合于预计的使用情况。重复载荷也应能代表预计的使用情况。重复载荷试验还应包括一些在制造、装配和使用时可能出现的、并与所用检测技术一致的典型损伤水平（包括冲击损伤）。应按照生产规程和工艺来制造和装配损伤容限试验件，以使试验件代表生产型结构。

2）应确定初始可检损伤的大小，并与制造和使用时所用的检测技术相一致。应该用对固有缺陷或用机械方法制造的损伤施加重复载荷循环的办法，来获得缺陷/损伤扩展数据。为证实无扩展概念所要施加的循环数应是统计上有效的，并可根据对载荷和/或寿命的考虑来确定。对扩展或者无扩展的评定，应由试验数据支持的分析，或由试样、元件或结构件级的试验来完成。

3）应确定剩余强度评定用的损伤大小。用部件或结构件试验，或用试验数据支持的分析来完成剩余强度评定时，应考虑这种损伤。这一评定应证明，结构的剩余强度等于或大于规定的设计载荷（认为是极限载荷）所需的强度；还应证明，刚度特性的改变未超出可接受的水平。对于无扩展概念应在重复载荷循环后进行剩余强度试验。

4）应编制包括检查频率、范围和方法在内的检查程序，并在维护计划中包括这些内容。检查间隔的确定，应使得损伤在从初始可检尺寸扩展到所要求剩余强度对应的极限尺寸的这段时间内能被检测出来。对无扩展设计概念的情况，应把检查间隔定为维护计划的一部分。在选择这样的检查间隔时，要考虑带有假定损伤时所对应的剩余强度水平。

5）结构带有明显的离散源（例如非包容发动机破坏等）引起的损伤时，应能承受在完成一次飞行期间合理预计的静载荷（认为是极限载荷）。损伤大小应基于对飞行任务以及与每一离散源有关的可能损伤的合理估计。

6）在损伤容限评定中，应考虑可能引起材料性能退化的温度、湿度和其他环境因素的影响。

(2）疲劳（安全寿命）评定

应在计及适当环境影响的条件下，通过部件疲劳试验或由试验数据支持的分析来完成疲劳验证。应按照生产规程和工艺来制造和装配试验件，以使试验件能代表生产型结构。应进行足够的部件、结构件、元件或试样试验，来确定疲劳分散性和环境影响。可以用部件、结构件和/或元件试验，来评定带冲击损伤结构的疲劳响应；这些冲击损伤水平是在制造、装配和使用时可能出现的典型损伤，且与所用检测方法相一致。如果能用结构件和/或元件试验可靠地预计冲击损伤的影响，并在疲劳试验或疲劳试验的结果分析中考虑了这些影响，则可以用一制造状态的试验件来进行部件疲劳试验。在疲劳试验时应证实，刚度特性的变化没有超出可接受的水平。应基于试验结果确定更换寿命，并应提供一个合适的检查大纲。

4.2 与军机要求的差别

(1）剩余强度水平

对民用飞机结构，当含有在制造和使用时未检出的缺陷/损伤时，结构在其预期的寿命期间必须能承受极限载荷，并且不影响其使用功能。对军用飞机结构，要求则低一些，其必须承受的载荷按不可检结构为 20 倍寿命中出现 1 次的最大内部元件载荷。

(2）初始缺陷尺寸假设

对军用飞机，明确规定了冲击损伤的尺寸，或是按最大冲击能量（对较厚的板为 136 J），或是按由凹坑深度定义的可检性（对较薄的板为 2.5 mm 深凹坑）。对民用飞机则没有这样的规定，只是用“由制造和使用中能实际预计到（但不大于按所选检测方法确定的可检门槛值）的冲击损伤”来定义。虽然这里没有明确说明采用目视方法来检测，但最常用的检测方法仍然是目视检测，当然要考虑照明条件。在 MIL-HDBK-17F中曾提出，对靠近模具一侧（内表面）的冲击，目视可见的凹坑深度门槛值为 0.25～0.5 mm，对靠近真空袋一侧（外表面）的冲击，目视可见的凹坑深度门槛值为 1.3 mm。近年来研制的民用飞机复合材料结构（如 Boeing7J7 水平安定面盒段）也采用军用飞机的初始缺陷尺寸假设，并得到了 FAA 的认可。

(3）胶接接头的损伤容限专用条件（军机结构可以参考执行）

如果现有的制造技术无法保证每个胶接接头均能达到其设计强度，无损检测又无法保证检测出所有的脱胶或弱胶接缺陷时，必须采用下述的一种或两种方法，来证实作为飞行安全关键件中每一胶接接头的承载能力不低于限制载荷：

1）必须用分析、试验或同时使用这两种方法，来确定

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

承受最严重情况的载荷时，每个胶接接头允许出现的最大脱胶区域，并要通过细节设计来防止产生大于这一区域的脱胶可能性。

2）必须对每件制成品进行验证试验，即要对每一关键胶接接头，施加最严重的载荷。

4.3　AC20－107A 的符合性要求

（1）静强度

1）应该把制造和使用时可能出现的冲击损伤列为结构要考核的损伤形式，还应考虑工具箱和修理工具包可能掉落的部位；

2）静强度评定应该包括预计的关键破坏部位、相应的破坏模式和应变水平。如果预计不同环境条件下（如室温干燥——RTD 和湿热——H/W）的破坏模式出现概率相当，则这两种环境条件均需验证；否则应在设计时将其中一种情况予以排除，方可不对这种情况进行试验验证；

3）应当特别关注由于局部加厚等细节设计引发面外载荷，从而引发提前破坏的可能性。

图 14.2-1 为复合材料飞机结构静强度验证的流程图，图中括号内所示为咨询通报 AC 20－107A 中的有关条款。

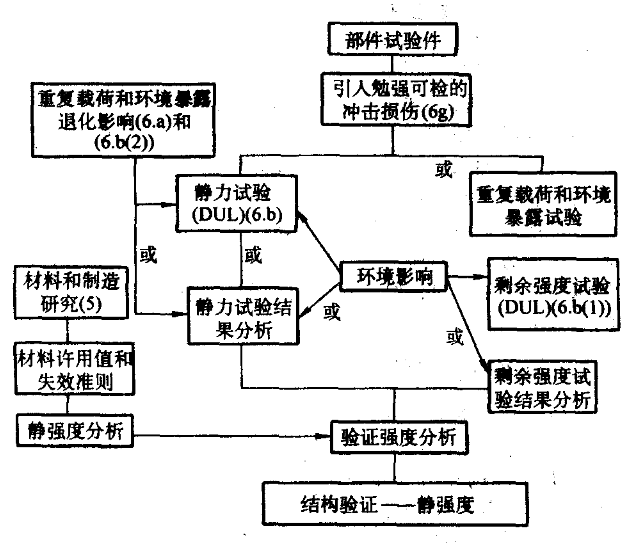


图 14.2-1　复合材料飞机结构静强度验证的流程图

（2）损伤容限

在制订结构验证方案时应该考察 FAR AC25.471 的损伤容限要求和 AC20－107A 中的 7（a）。图 14.2-2 为复合材料飞机结构损伤容限评定的流程图，图中括号内所示为咨询通报 AC 20－107A 中的有关条款。

具体地说，要考察下列方面：

1）意外损伤（破损－安全）评定　应该进行严重的意外损伤（破损－安全）评定，即切断主结构元件或一部分主结构元件，并证实其余的结构仍能承受限制载荷。

2）检查间隔　按照 AC20－107A 中 7.a（4）条款确定的检查间隔应把定期检测时损伤漏检的可能性考虑在内。

3）应该把载荷谱、载荷截除方法以及与损伤容限评定有关的所有其他内容写入试验方案，并递交给适航审定部门。

4）应对飞行安全冗余结构和拥有破损－安全能力的单传力路线结构进行 B－基准的重复载荷验证，破损－安全能力是指单传力路线结构的主要部分破坏后仍能承受限制载荷。

5）损伤分析项目应包括冰雹冲击。

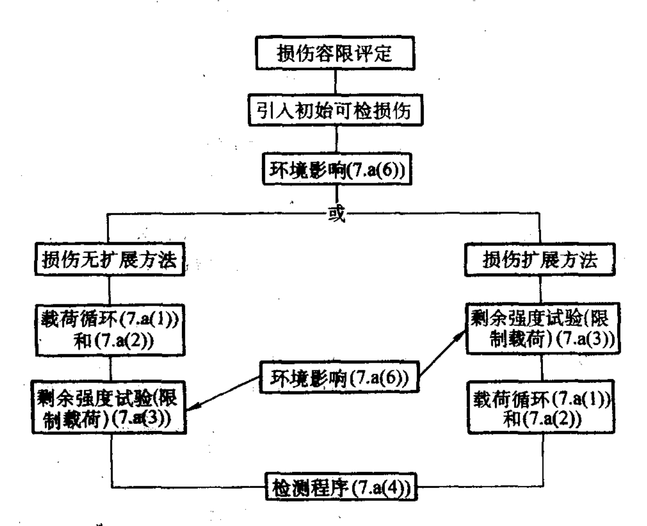


图 14.2-2　复合材料飞机结构损伤容限评定的流程图

编写：沈　真（中国飞机强度研究所）

第3章　结构设计选材和结构工艺性考虑

1　结构选材原则

1.1　一般原则

1）应满足结构使用环境和力学性能要求。

2）应具有良好的工艺性（成形固化工艺性、机械加工性、可修补性等），其中成形固化工艺性包括：树脂黏性、铺敷性、成形固化方法、温度和压力、加压带宽度、储存期、流动性等。

3）应尽量使用性能已得到充分表征、有使用经验和有可靠且稳定供应渠道的材料。若选用未在结构中使用过的新材料，除对性能表征和供应商的要求外，应通过足够的元件、典型结构件和组合件构成的积木式试验验证后才能用于生产性结构。

4）与金属材料一样，在满足结构完整性要求下应尽量选用价格低的材料，成本的计算考虑下列内容：材料成本、工艺成本（指工艺适应性、成形温度和压力、对辅助材料的要求）和维修成本。

① 使用温度应高于结构最高工作温度。在最严重的工作环境条件（如湿/热）下，其力学性能不能有显著下降；长期工作环境下，力学性能稳定。

② 抗冲击性能，包括冲击损伤阻抗和含缺陷/损伤后的剩余强度。

③ 开孔拉伸和压缩强度，以及连接挤压强度。

④ 耐燃油、耐介质、耐自然老化、砂蚀、雨蚀等方面性能。

5）应满足结构特殊性能要求：

① 电磁屏蔽和搭接电阻等电磁性能要求。

② 阻燃、燃烧时烟雾毒性等内部结构材料特性要求。

③ 具有与相关材料很好的匹配性。

④ 环境保护要求的投资费用小。

总之，不同的应用，不同的结构甚而同一型号的不同部位，可以选用不同种类，不同牌号的树脂和纤维。例如AV-8B（20世纪70年代中期）主要采用AS4/3501-6，在少数使用温度高的部位采用双马树脂；F-18E/F（20世纪80年代中期）全部采用韧性环氧977-2，并在平尾上采用中模量的IM7，其余部位采用普通模量的AS4；C-17平尾是20世纪90年代末研制的，仍采用普通的AS4/3501-6；而F-22（20世纪90年代末）则既用了双马又用了环氧。这样有利于物尽其用和降低成本。切忌选材中盲目地追求耐高温、高韧性，造成不必要的浪费，提高材料成本和制造成本。

1.2　性能数据来源

用于设计的复合材料体系和夹层复合材料的力学性能数据来源应得到权威部门认可。所用数据应满足下列要求：

1）应采用建立在统计基础上的表征方法来得到设计用性能数据。

2）性能表征应充分考虑影响所要求的强度、刚度和可靠性的所有因素，特别是要考虑使用中遇到的最严重的吸湿与高温联合作用、制造和使用中可能出现的缺陷/损伤（主要是开孔和低速冲击损伤）的影响。

1.3　对替换材料和已用材料所作变化的评定

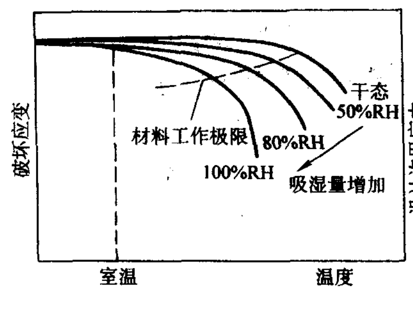
1）在将替换材料用于产品以前，应按相关标准对替换材料与原来材料的等效性进行评定，以保证不会对结构性能带来有害影响。

2）对原来材料的组分来源、材料配方提出改变、取消工艺步骤、改变制造设备或改变操作顺序等，都是一些需要进行正式评定的重大修改类型。应按相关标准对变化产生的影响进行评定，以保证不会对结构性能带来有害影响。

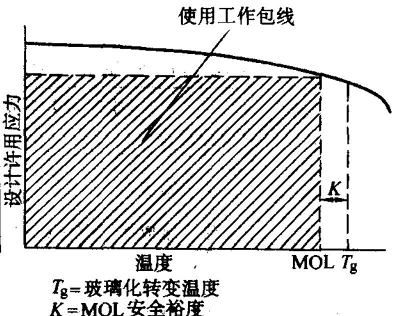
2　环境对材料性能影响的考虑

由于基体控制的复合材料性能对环境敏感，为了尽量减少验证试验计划中的环境问题，有必要在设计的结构选材阶段予以考虑。为此要根据飞机使用的湿热包线与材料最高工作温度（MOL）之间的关系进行选材。材料最高工作温度的定义如图14.3-1所示。图中的阴影部分是材料的使用工作包线，只要飞机的使用状态处于这一包线内即可以保证其正常使用，并减少验证试验计划中的环境问题。规定用相对于最高吸湿量的玻璃化转变温度 T_g 和MOL之差 K 作为确定材料最高工作温度的依据。K 值的确定与设计考虑有关，对于环氧树脂基体 K 值一般不得小于30℃。

对双马复合材料体系，其最高工作温度还可以这样定义：吸湿饱和标准铺层（即 π/4 铺层）的开孔压缩强度等于207 MPa时的试验温度。



(a) 温度和湿度对与基体相关的破坏应变的影响



(b) 选材准则

图14.3-1　考虑湿、热环境影响后的选材准则

3　基体和纤维材料的选用

树脂基体对复合材料力学性能有重要影响，复合材料的横向性能、压缩和剪切性能都与树脂有关。韧性树脂基体可以提高复合材料的抗损伤能力，同时能吸收能量。

复合材料的耐热性能、耐老化性能、阻燃性能、湿热性

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

能、抗腐蚀性能、电磁性能等主要取决于树脂基体。

复合材料成形工艺性能如流变性能、黏性和铺覆性、凝胶时间、预浸料储存稳定性、成形温度、压力、时间等是由树脂基体直接支配的。

通常对先进复合材料树脂基体的要求是：强度高、韧性好；耐介质、湿热性能好；成形温度低、压力小、时间短；预浸料贮存期长、加压带宽、工艺性能好；与增强纤维粘接性好；玻璃化转变温度高、固化后收缩率低；毒性小、适于溶液法和热熔法制备预浸料。常用树脂基体的性能比较见表14.3-1。

表 14.3-1 常用树脂基体性能比较

性能＼树脂类型	环氧树脂	酚醛	双马	聚酰亚胺	高性能热塑性树脂
工艺性能	优	良	良	差	良
力学性能	优	中	优	良	优
耐热性/℃	130 以下	177 以下	230 以下	288 以上	120 以上
韧性	良	差	良	差	优
尺寸稳定性	优	优	优	优	优
成本	低	低	中	高	高

增强纤维赋予复合材料以高强度和高模量等力学性能，对复合材料抗损伤性能和疲劳强度也有重要贡献。选择纤维时应根据性能和成本进行综合评价，作出最佳选择。表14.3-2为选择增强纤维需考虑的因素，表14.3-3是使用环境对材料的影响。

表 14.3-2 不同增强纤维的评价

判据	加权因子 1～3	不同纤维复合材料加权额定值		
		碳纤维	芳纶	E玻璃纤维
拉伸强度	3	9	9	9
压缩强度	2	6	0	4
模量	3	9	6	3
长期性能	3	9	6	3
疲劳性能	2	6	4	2
视密度	2	4	6	2
耐碱性	2	6	4	0
价格	3	6	6	9
总权数		55	41	32

表 14.3-3 不同材料耐环境性能的加权因子

特性＼材料	钢	芳纶增强复合材料	碳纤维增强复合材料	玻璃纤维增强复合材料
松弛和蠕变	3	1	3	2
抗湿度	2	2	3	1
抗碱性	3	2	3	1
热稳定性	2	2	3	1
抗盐水性	1	2	3	2
疲劳特性	1	3	3	2
总权数	13	12	18	8

注：加权因子3—非常好，2—好，1—可满足要求，0—不满足要求。

4 结构工艺性考虑

结构工艺性包括固化成形工艺性和装配工艺性。不同成形工艺方法对零、构件工艺性有不同的要求，结构成形工艺性考虑的重点也不同，从而结构设计时，固化成形工艺方法选择显得十分重要。复合材料结构成形与材料形成同时完成的固化工艺特点，使得结构设计与结构成形工艺密不可分。同步进行，即结构设计必须考虑其成形工艺的可行性，对整体件成形，这一特点更加突出。

4.1 成形工艺方法选择原则

结构打样设计过程中就要考虑可行的成形工艺方法，以便确定结构的工艺性要求。成形工艺方法选择基本原则有以下几条：

1）所选成形工艺方法应能保证结构性能满足结构设计指标，配合精度满足装配要求；

2）设备条件允许（现有设备和改建、新增设备，特别是热压罐尺寸满足要求）；

3）寿命成本低（包括连续性生产、成品率、检修）；

4）优先选用有使用经验的成形工艺方法。

4.2 典型结构成形工艺

1）壁板类结构件目前主要采用热压罐成形；正在积极开发RTM，RFI等液体树脂成形方法制造；

2）夹层结构件以真空袋、压力袋法为主；

3）筒形结构件适宜采用缠绕成形；

4）整体成形结构件采用共固化、二次固化或二次胶接。

常用的飞机复合材料零件类型和与之相适应的成形工艺方法如表14.3-4所示。

表 14.3-4 常用复合材料零件类型和使用的成形工艺

基本结构形式	零件种类	使用的主要成形工艺方法	备注
层压结构	垂尾蒙皮、壁板	热压罐成形、RTM成形	
	平尾蒙皮	热压罐成形	
	机身蒙皮、壁板	热压罐成形、湿法成形	湿法成形仅限于轻型非军用机
	整体机身段	缠绕成形	
	机翼蒙皮、壁板	热压罐成形、湿法成形	湿法成形仅限用于性能要求不高的产品
	翼面前缘	热压罐成形	
	舵面壁板	热压罐成形	
	雷达罩	热压罐成形、RTM成形、缠绕成形、湿法成形	

续表 14.3-4

基本结构形式	零件种类	使用的主要成形工艺方法	备　注
层压结构	起落架筒	缠绕成形	轻型飞机
	减速板	热压罐成形	
	各类舱门、口盖	热压罐成形、压制成形、湿法成形	湿法成形仅限用于性能要求不高的产品
	梁、肋件	热压罐成形、压制成形、RTM 成形、湿法成形	湿法成形仅限用于性能要求不高的产品
	旋翼	缠绕成形、压制成形	
夹层结构	尾翼壁板	热压罐成形	
	机身壁板	热压罐成形	
	各类舱门、口盖	热压罐成形、湿法成形	
	雷达罩	热压罐成形、湿法成形	
三维编织结构	雷达罩	RTM 成形	
	梁、肋件	RTM 成形	

编写：沈　真（中国飞机强度研究所）

第4章　设计许用值的确定

1　许用值与设计许用值

“许用值”主要用于表征材料性能，其定义为：“在一定的载荷类型与环境条件下，主要由试样试验数据，按规定要求统计分析后确定的，具有一定置信度和可靠度的材料性能表征值。”“设计许用值”主要用于结构设计，其定义为：“为保证整个结构的完整性，根据具体工程项目要求，在材料许用值和代表结构典型试样、元件、典型结构件试验结果，及设计与使用经验基础上确定的设计限制值。”

由于“设计许用值”要保证结构满足完整性大纲的要求，新材料、新工艺和新的设计方法等的引入，都会对结构完整性提出新的要求，从而对“许用值”的测试提出新的内容。由于飞机结构的设计在不断发展，设计许用值的确定原则也在不断发展。当新的东西开始引入时，设计师不一定马上就能认识到它对结构经济性和安全性会带来新的问题，因此在确定设计许用值时可能会处理不当。或者因遵循老的经验而偏于危险，以至出现事故，或者因缺乏经验而取得过于保守。设计许用值的确定不仅仅是试验问题，也取决于设计师的经验和判断。

应根据结构使用中可能出现的受载方式和环境条件，分析其可能出现的失效模式。针对这些失效模式，分别采用足够数量的试样、元件和典型结构件进行试验，给出针对某一具体失效模式且具有结构特性的试验数据。

设计部门应根据所设计具体结构的结构完整性要求（通常包括静强度、刚度、耐久性和损伤容限等），在已有试验数据及设计和使用经验的基础上，规定设计许用值。并通过组合件直至全尺寸部件的验证试验证实，以保证按设计许用值进行设计的结构能满足这些要求。复合材料体系的许用值多采用应变值来表示。

材料许用值是对材料体系力学性能的表征，主要用于选材、验收和等效性评定等，除模量外一般不直接用于设计，只有在进行细节分析（即分析模型中包括开孔、分层、冲击损伤等结构细节特征）时才使用无损的强度性能。在进行结构强度校核时，应采用结构设计许用值，而不是材料许用值。

2　确定设计许用值的一般原则

确定设计许用值的一般原则为：

1）蒙皮结构的拉伸设计许用值主要取决于结构典型铺层含孔试样的试验结果，蒙皮结构的压缩设计许用值主要取决于结构典型铺层含冲击损伤和含充填孔试样的试验结果。

2）薄蒙皮或薄面板蜂窝夹层结构在确定其设计许用值时，还需根据设计要求考虑屈曲的影响。如果其设计许用值主要取决屈曲影响时，还需增加考虑冲击损伤影响的附加系数（小于1）。

3）机械连接挤压设计许用值主要取决于结构典型铺层单钉连接试样的挤压强度试验数据，同时考虑连接的重要程度、结构特点、载荷种类、耐久性和使用环境等因素的影响。

4）重要的连接接头和细节部位的设计许用值，主要取决于相应典型结构件的试验结果，或过去有过使用经验并证明是成功的设计实践。

5）复合材料结构许用值的确定必须考虑最严重的环境条件组合，但若设计许用值的确定考虑了冲击损伤时，可以不必同时考虑湿热环境的影响。

对复合材料而言，由于它的可设计性，即使是简单的无缺口层压板试件，因为涉及到铺层方式和铺层顺序，也很难把它明确地归为“材料”性能试验件，因此在确定复合材料结构的设计许用值时，往往必须知道其铺层参数。而在飞机结构的初步设计阶段，其结构参数是设计人员所要确定的变量，因此该阶段用的设计许用值只能根据典型的结构参数来给出。这一设计许用值可以用来进行结构的初步设计，确定结构形式、几何尺寸和具体铺层方式等结构参数。由于实际选择的结构形式、几何尺寸及铺层方式可能与前面所用的典型结构参数不同，有个别部位甚至很不相同，因此在详细设计阶段，需要对结构的关键部位和与典型结构参数差别较大的部位重新确定设计许用值，主要是通过典型结构件和组合件的试验来验证，它们也是积木式设计验证试验的组成部分。当然，对于多数结构部位只需使用初步设计阶段用设计许用值就能满足要求，但对关键部位和一些特殊部位还要确定详细设计阶段用设计许用值来进行完整性评定。

3　确定材料许用值和结构设计许用值的具体作法

确定材料性能许用值和结构设计许用值的过程实际上是复合材料结构积木式验证方法的组成部分，详见第5章。

4　国内外设计现状

根据国内外各飞机公司设计资料，目前使用的碳纤维树脂基复合材料层压板，在设计载荷下的许用应变值一般为：

压缩$[\varepsilon_c]=4\ 000\mu\varepsilon$；拉伸$[\varepsilon_t]=5\ 500\mu\varepsilon$；剪切$[\gamma]=7\ 600\mu\varepsilon$。

表14.4-1给出了现有部分飞机结构部件的设计许用值，供参考。

表14.4-1　现有部分复合材料结构部件所用的设计许用值

公司	部件名称	材料体系	拉伸设计许用值		压缩设计许用值	
			单向带	织物	单向带	织物
洛克希德	L-1011垂直安定面	T300/5208	4 500	3 900	4 000	4 000
波　音	B727水平安定面	T300/5208			4 000	
波　音	B1水平安定面	AS/3501			3 600	
麦克唐纳	F18A/B机翼	AS4/3501-6	4 000		4 000	
麦克唐纳	AV-8B机翼	AS4/3501-6	4 000		4 000	
BAe	安定面	XAS/914C	4 500	3 530	3 900	2 830
MBB	A310垂直安定面	T300/913C	2 800		2 800	

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

续表 14.4-1

公司	部件名称	材料体系	拉伸设计许用值		压缩设计许用值	
			单向带	织物	单向带	织物
MBB	A320 垂直安定面	T300/913C	3 200		3 200	
DA	TORNADO 主起舱门	T800/5245	5 500		4 200	
中国	歼击机机翼	HT3/QY8911 HT3/5405	5 300		4 000	
中国	歼击机鸭翼、垂直安定面	HT3/QY8911	5 300		4 000	
603 所	Y7 垂直安定面	T300/913C	3 200		3 200	

5　提高设计许用值的途径

如表 14.4-1 所示，目前所使用的设计许用值均比较低，为了进一步减重和充分利用复合材料高比强度及比刚度的优点，扩大复合材料在飞机主承力结构中的应用，有必要提高结构的设计许用值，特别是压缩设计许用值。提高设计许用值的途径如下。

1）提高复合材料体系的损伤容限性能　复合材料结构的设计许用值主要取决于满足结构损伤容限要求时的复合材料体系性能。应当注意，目前常用的冲击后压缩强度（CAI）是两种性能，即冲击阻抗和损伤容限的混合表征。复合材料体系抗冲击损伤的能力（损伤阻抗）和复合材料体系的损伤容限是两个不同的物理概念，损伤阻抗是指抵抗冲击事件的能力，而损伤容限则是一定损伤状态对结构性能的影响。CAI 试验标准得到的性能更多的是对前者，而没有对后者进行评价，提高 CAI 值主要意味着损伤阻抗的提高。研制高韧性树脂和增加层间强度的各种工艺措施，均能提高它们的损伤阻抗，但不一定能提高损伤容限。

2）通过设计措施提高结构的损伤容限　如软化带、硬化带、软蒙皮及采用机械紧固件的加筋板等。

3）修改损伤容限要求　目前采用的损伤容限要求，特别是初始缺陷尺寸的规定是比较严格的，如果能通过对制造和使用环境的深入研究或采取有效措施予以保障（即保障能力——supportability），降低这一规定就有可能大大提高设计许用值。

提高设计许用值往往意味着提高制造和维修的成本，因此在设计实践中，设计师必须加以权衡后，才能作出正确的决定。

编写：沈　真（中国飞机强度研究所）

第5章　复合材料结构设计验证积木式方法

1　积木式方法概论

由于复合材料结构缺乏成熟的分析方法和足够的设计与使用经验，必须采用试样、元件、典型结构件、组合件、全尺寸部件等多个层次的积木式（building block approach，BBA）设计验证试验，来保证其结构完整性。多层次试验验证有助于使技术难点，如环境影响、损伤性能等，在低层次上通过试验研究得到解决（和验证）。并且可以避免全尺寸试验的复杂性和实施困难，降低研制成本，确保全尺寸试验验证顺利地一次通过，尽可能少地付出重量代价。

对于广泛使用的复合材料/金属混合结构，采用积木式设计验证试验方法，可在组合件以下的低层次试验中，完成对复合材料结构部分的耐久性和损伤容限验证。

对于全尺寸部件的结构静强度验证试验，模拟诸多的综合环境效应往往十分困难，甚至不可能，因此验证可能是不完整的。但是经过恰当组织的积木式验证，可以保证复合材料结构的静强度验证在总体上是完整的。

根据材料及设计的成熟程度和设计经验的积累，积木式设计验证试验项目内容和试验件数量应予减少，以降低成本。

积木式方法的实施目前尚未标准化。虽然已经对最低层的试样试验明确定义了试样数量与材料基准值之间的关系（参见第15篇），但在较高复杂性的高层次积木块，所用的试件数量则多少有些随意性，并且大多基于历史上的经验、结构的关键性、工程判断以及经济的情况。虽然人们希望把积木式方法标准化，并建立一些方法来评估这个过程的统计可靠性，但它仍是很长远的目标。本章的目的是汇总最流行并得到广泛认可的方法，并针对不同应用情况和材料形式，给出积木式计划的例子。

2　复合材料积木式结构设计验证方法的意义

由于复合材料对面外载荷的敏感性、失效模式的多样性以及对工作环境的敏感性等这样一些问题，同时与金属结构相比，仍然缺乏成熟可靠的分析技术，积木式验证方法对复合材料结构特别重要。

潜在的多种失效模式，这多半是积木式方法在进行复合材料结构证实中必不可少的主要原因。复合材料结构的多种失效模式，主要是由于材料对缺陷、环境和面外的敏感性。

复合材料的层间强度低，使其对面外载荷敏感。面外载荷可能直接发生，或者是由面内载荷所引发。对设计和分析最困难的载荷，是全尺寸组合结构中无法预计的那些载荷。因此，通过精心策划的积木式试验计划来模拟所有可能的面外失效模式，并获得其实验数据是非常重要的。

模拟正确的失效模式在积木式试验计划中有重要的作用。因为失效模式常常与试验的环境及存在的缺陷（制造缺陷、不好的设计细节或者意外损伤）有关，因此仔细选择能够模拟所需失效模式的正确试件就很重要，应当特别关注对基体敏感的失效模式。在选择了关键的失效模式之后，设计一系列的试件，每种试件模拟某个单一的失效模式，它们通常是不太复杂的试件。

理想情况下，如果拥有足够的结构分析手段，同时建立了所有的失效准则，则将能从组分的性能预计出结构的行为。不幸的是，目前的分析方法能力有限，这样就不能始终使用较低层次的试验数据，来精确预计较复杂的结构元件及部件的行为，这将是今后的努力方向。分析结果的精度还因材料性能的变异、含有缺陷和结构的尺寸效应而更趋复杂，因此，需要用逐级的积木式试验，以便：

1）揭示在低层次试验中未出现的那些失效模式；

2）验证或修正已经在低层次试验中验证过的那些分析方法；

3）允许在成形的结构中包含常常与试样和元件中出现形式不同的缺陷（例如由冲击引起的意外损伤）。

这个方法所根据的假设是，由复杂程度低的试件所得到的结构/材料对外载的响应，可直接转换到复杂程度较高的试件。例如，试样级与部件级的纤维强度相同，这也意味着，它们的变异性是可以向上传递的。因此，由（许用值）试样试验所确定的统计折减系数，在结构部件级上有同样的置信度。

因此，在成功的积木式试验计划中，可以这样设计试件，即用验证过的设计/分析方法，在较复杂的试件中消除不太复杂结构试件的失效模式。这样，在下个结构复杂程度较高的层次上，就可以出现新的失效模式，从而能用较复杂试验的结果进一步修正/验证分析的方法。最后，验证适当的分析方法并得到最终的设计。

3　实施积木式的一般方法

图14.5-1所示为积木块的集成。积木式分析/试验验证

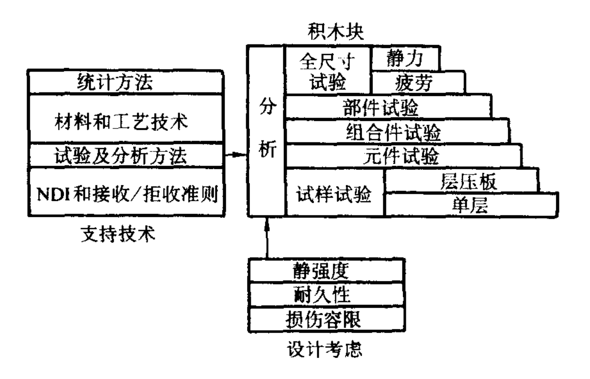


图14.5-1　积木块的集成

方法一般分5级进行，下面给出具体的阐述：

1）试样（coupon）　用于评定单层和层压板性能，以及一般结构特征时所使用的小试验件，如通常使用的层压板条和胶接或机械连接的板条接头，旨在获取材料的许用值。此外对材料的缺口敏感性、环境影响、试件的破坏模式等也要予以评定。该级试验试验件数量通常很大，有时可达几千个。

2）元件（element）　包括元件和典型结构件，即复杂结构件的典型承力单元，如蒙皮、桁条、剪切板、夹层板和各种连接形式的小接头和特殊设计的复杂连接、机械接头、桁条端部、较大的检查口等较复杂结构件的薄弱部件。目的在于验证各种元件的承载能力、破坏形式、环境影响、分析方法等，在依据材料许用值的基础上，结构设计许用值主要在该级试验中产生。该级试验试验件数量一般也较大，可达上百件或几百件。

3）组合件（subcomponent）　能提供一段完整结构全部特征的较大的三维结构，如盒段、框段、机翼壁板、机身壁

板、翼肋、舱段、框等，可代表一完整结构的典型部分，用以验证结构的承载能力、环境影响、损伤容限、耐久性和分析方法等。结构设计许用值的确定也要取决该级试验的有关结果。该级试验的试验件数量比较少，通常是几个或十几个不等，多的亦可上百。

4）部件（component） 机翼、机身、垂尾、水平安定面等飞机结构的主要部分，可以作为完整的机体结构进行试验，该级试验的试验件数量很少，通常是一个或几个。在目前的复合材料应用水平，可以在该级别完成结构完整性的验证。

5）全尺寸结构（full scale） 该级的分析和试验通常是指全机的分析和试验，要进行全机的静力和疲劳试验，用于考核结构完整性和有限元分析方法，验证预测的内载分布和挠度以及整个结构的破坏模式。对全尺寸试验的要求一般由客户或鉴定验收或适航审定部门提出，视安全性和耐久性要求而定。理所当然该级试验的试验件数量就更少了，通常是一个或两个。对于目前通常采用的金属/复合材料混合结构，该级别的验证主要验证金属结构。全尺寸试验也可包括部件级的试验，这时与上一级别有所重合。

在国际上积木式方法现已几乎为所有的复合材料设计者和制造商所接受，但不同的采用者又都有各自的不同做法。根据具体项目的不同，验证级别和项目、试件数量均可有变化，次序也可能有变动，有重合，如有时可能希望尽早开始元件级和组合件级的试验和分析，以便尽早知道风险。从这个意义上说，目前积木式分析/试验验证方法尚未完全规范化、文件化，使用中允许有一定的灵活性。

4 军用飞机结构实施积木式的具体考虑

4.1 结构分类

在具体的工程项目中实施积木式方法时，应注意到工程项目可有种类、阶段和构件的不同，其具体做法、内容和要求可有不同。以飞机结构而言：

1）阶段 以美国为例一般分成原型机（prototype）、中试或工程制造研发（EMD，engineering and manufacturing development）和生产型（production）3个阶段。

2）结构分类 按其重要性可分成3类

① 主结构 承受主要的气动载荷，又分成

断裂关键件——破坏将引起运载工具损失；

非关键件——破坏不会引起运载工具损失。

② 次结构 承受次要的气动和其他载荷，又分成

疲劳关键和经济寿命关键件——破坏不至引起运载工具损失，但要更换昂贵的关键件；

非关键件——破坏不至引起运载工具损失，不是成本或疲劳关键件。

③ 非结构结构 不受载或载荷很小，破坏影响不大，更换成本较低。

4.2 积木式方法的流程和各阶段的目标

图14.5-2所示为积木式方法的典型流程图，图14.5-3为使用积木式方法时各阶段的研制目标，从图中可以看出，积木式方法大致可以分为两部分。

1）图14.5-3中的Part A，是最低的积木块层，广泛使用小试样和元件试验，来表征基本的材料无缺口静力性能、一般的缺口敏感性、环境因子、材料工作极限以及层压板的疲劳响应。主要目标是建立材料许用值、评价试样失效模式以及初步的层压板分析。

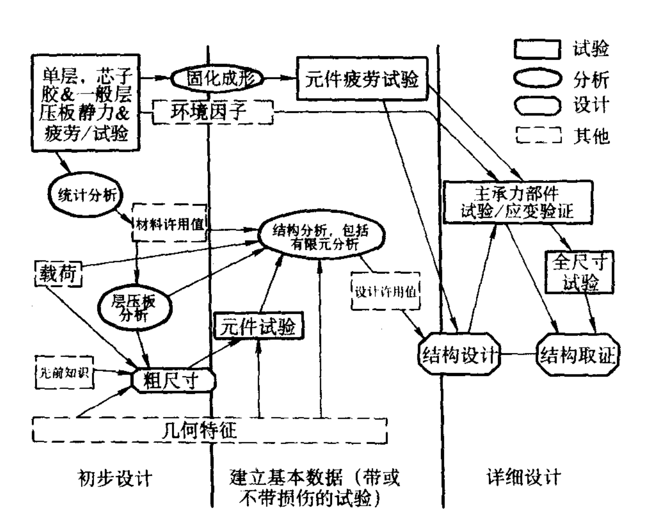


图14.5-2 积木式方法的典型流程图

2）图14.5-3中的Part B，积木式的其余各层，建立并确认结构设计许用值，同时通过复杂程度不断增加的结构件，完成复合材料结构的验证。

下面各节具体介绍美国国防部（DOD）/美国国家航空航天管理局（NASA）建议的各类结构积木式验证具体实施方法。

4.3 建立材料许用值的具体考虑

图14.5-3中的Part A由下列5个步骤组成：

1）试验（尽可能利用ASTM D 3039，D 3410和D 3518）得到单层级的静强度及刚度性能（含应力/应变曲线），包括对0°或1－轴方向的拉伸和压缩，90°或2－轴方向的拉伸和压缩，以及0°或12－轴的面内剪切试件试验。

2）试验得到准各向同性层压板级的静强度与刚度性能，包括对x－轴简单及开孔拉伸、压缩和面内剪切试件以及承受拉伸和压缩载荷的双剪挤压试件试验（对拉伸和压缩按照ASTM D 3039，对挤压按照ASTM D－5961）。

3）对试验得出的数据进行统计处理，用B－基准值（90%概率，95%置信度）方法，如果试验的分散度太大，对原型机和EMD的原型机，就用平均值的85%的方法得到许用值的数值，应当取二者中的较大值。

4）为设计/分析用的分析方法建立需要输入的单层许用值。对原型机，通常应当以极限强度或1.5×屈服强度中的较小值作为拉伸、压缩和面内剪切强度的临界许用值；当面内剪切强度不关键时，应当使用简化的极限剪切强度（高值）。对EMD和生产型飞机结构，通常对拉伸和压缩应当采用极限强度或1.5×屈服强度中的较小值；当边缘剪切强度不关键时，应当使用边缘剪切极限强度值为许用值；当边缘剪切强度是关键情况时，应当取处理过的（1.5×屈服强度）边缘剪切极限强度值为许用值。

5）按规定，在0°，＋45°，－45°和90°各方向上至少要有10%的铺层，层压板的设计应当是由纤维控制的。对于单向层和织物层压板，在分析方法中1－轴和2－轴空格中对拉伸和压缩载荷输入0°或1－轴的强度许用值。对于剪切的输入则如上所述。这个方法将保证为纤维控制的破坏，所有层压板应当是均衡和对称的。

表14.5-1给出了不同结构类别/许用值，表中对原型机结构规定了飞机结构关键程度与许用值要求之间的关系。

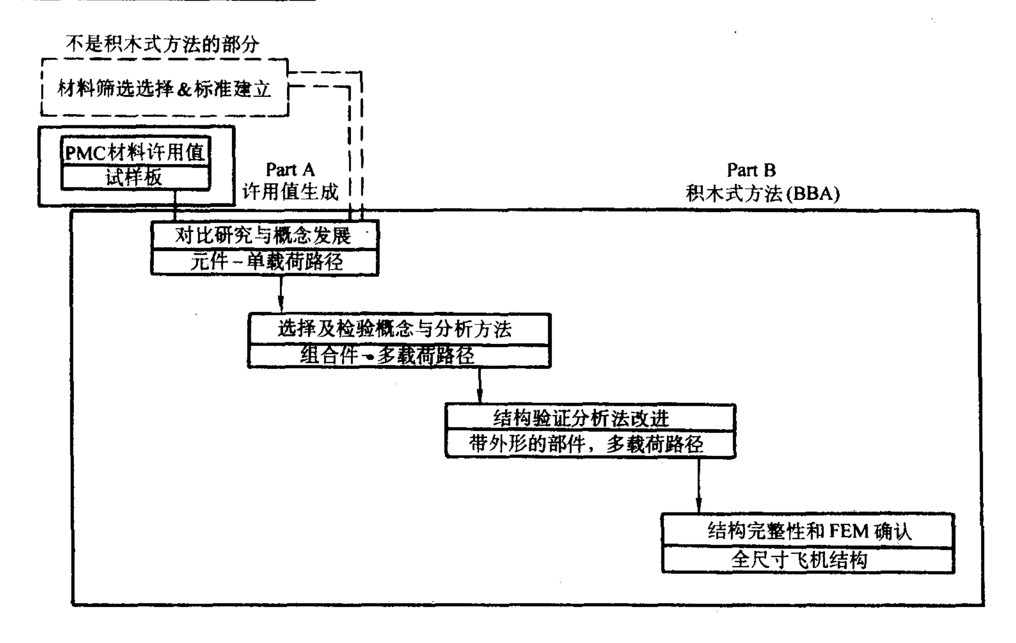


图 14.5-3　使用积木式方法时各阶段的研制目标

表 14.5-1　对不同飞机结构类别对应的许用值数据要求

飞机结构类别	原型机		EMD① (单向带/织物)	生产型 (单向带/织物)
	初始 (单向带/织物)	最终 (单向带/织物)		
主结构 • 断裂关键件 (F/C)	基于 1) 用类似材料数据和经验估计	一批材料试验：每种试验类型5-8个重复试样 (静力)	基于 一批材料试验 每种试验类型8个重复试样	基于 5批材料试验 每种试验类型8个重复试样
• 非关键件 (N/C)	2) 销售方的数据 3) 期刊、杂志和书籍	一批材料试验：每种试验类型4-6个重复试样 (静力)	一批材料试验 每种试验类型6个重复试样	4批材料试验 每种试验类型6个重复试样
次结构 • 疲劳关键 (FA/C) & 经济寿命关键件 (EL/C)	基于 1) 用相同或类似材料数据估计	一批材料试验：每种试验类型3~4个重复试样 (静力) 再加上疲劳试验	基于 一批材料试验 每种试验类型4个重复试样 再加上疲劳试验	3批材料试验 每种试验类型5个重复试样 再加上疲劳试验
• 非关键件 (N/C)	2) 销售方的数据 3) 期刊、杂志和书籍	使用合法、经过验证的数据库	N/A	2批材料试验 每种试验类型4个重复试样
非结构件 • 非关键件 (N/C)	基于 1) 利用类似材料的数据估计，或 2) 销售方数据，或 3) 期刊、杂志和书籍	1) 用类似材料的数据估计或 2) 销售方数据，或 3) 期刊、杂志和书籍	基于 1) 利用类似材料的数据估计，或 2) 销售方数据，或 3) 期刊、杂志和书籍	一批材料试验 每种试验类型3个重复试样

① 对 EMD，使用原型机给出的程序。

4.4　不同结构类别的最低物理缺陷要求

表 14.5-2 给出了不同结构类别的最低物理缺陷要求，使得可接受的物理缺陷尺寸参数间接地与不同发展阶段飞机结构关键程度相关。这样飞机结构的关键程度就控制了数据(许用值)的可靠性以及为保证可靠性所必需的材料和零件质量。该要求同样适用于积木式验证所有级别的材料和结构。

4.5　复合材料积木式结构研制

图 14.5-3 流程图中的 Part B 定义了以下一般类别的积木式试验工作：

1) 比较研究与概念研制 (元件-单载荷路径)；

2) 选择、检验概念和验证分析方法 (组合件-多载荷路径)；

3) 结构验证与改进分析方法 (具有轮廓外形的复合材料结构部件-多载荷路径)；

4) 结构完整性和有限元 (FEM) 确认 (全尺寸飞机结构试验)。

Part B 的积木式试验任务在表 14.5-3a 和表 14.5-3b 中分别对原型机和 EMD 与生产型飞机按照该部件的结构类别做了说明。在表中，按结构类别详细定义了上面的四类问题；

表 14.5-2　对不同飞机结构类别对应的物理缺陷最低要求

结构类别	对零件的最大物理缺陷要求：碳或玻璃增强聚合物基复合材料的例子			
	原型机		EMD 和生产型飞机	
	单向带	织物	单向带	织物
主结构 • 断裂关键件（F/C） • 非关键件（N/C）	在≤10%的面积上有≤3%的孔隙率 ≤1%面积的分层 不允许边缘分层（包括孔）	在≤10%的面积上≤5%的孔隙率 ≤1%面积的分层 不允许边缘分层（包括孔）	在≤5%的面积上有≤2%的孔隙率 不允许分层 不允许边缘分层（包括孔）	在≤5%的面积上≤3%的孔隙率 不允许分层 不允许边缘分层（包括孔）
次结构 • 疲劳关键（FA/C）& 经济寿命关键件（EL/C） • 非关键件（N/C）	在≤15%的面积上有≤3%的孔隙率 ≤2%面积的分层 不允许边缘分层（包括孔）	在≤15%的面积上≤5%的孔隙率 ≤2%面积的分层 不允许边缘分层（包括孔）	在≤10%的面积上有≤2%的孔隙率 无分层 不允许边缘分层（包括孔）	在≤10%的面积上≤3%的孔隙率 无分层 不允许边缘分层（包括孔）
非结构件 • 非关键件（N/C）	在≤20%的面积上有≤4%的孔隙率 ≤3%面积的分层 允许≤10%边缘长度或孔边缘有经修理过的分层	在≤20%的面积上≤4%的孔隙率 ≤3%面积的分层 允许≤10%边缘长度或孔边缘有经修理过的分层	在≤10%的面积上有≤3%的孔隙率 ≤2%面积的分层 允许≤4%边缘长度或孔边缘有经修理过的分层	在≤15%的面积上≤4%的孔隙率 ≤2%面积的分层 允许≤4%边缘长度或孔边缘有经修理过的分层

表 14.5-3a　对原型机不同结构类别和目标对应的 PMC 积木式研制试验

飞机结构研制目标	积木式结构研制试验任务			
	比较研究和设计概念研制分析	设计概念选择与检验试验及分析方法的研制	用于分析方法的结构验证试验	确认有限元分析的结构完整性试验
类别	元件-单载荷路径	组合件-多载荷路径（包括接头）	具有真实轮廓外形的构件-多载荷路径	全尺寸飞机结构-模拟气动载荷 & 载荷路径
主结构	提出设计概念和建立分析方法——静力与疲劳试验（可选）	检验设计概念和分析方法——静力与疲劳试验（剩余强度）	结构验证：静力、耐久性与损伤容限试验	结构完整性验证——静力应变测量与验证试验；静力试验到 DUL/破坏或疲劳试验，取决于预算和进度要求
• 断裂关键件（F/C）	每种加筋结构形式3件 每种接头形式3件	1个盒形梁/圆筒：静力，极限载荷 1个盒形梁/圆筒：疲劳和剩余强度	1个大结构段：静力损伤容限到 DUL/破坏 1个大结构段：损伤容限与耐久性加剩余强度	1件验证试验——最大飞行载荷情况：应变/变形测量以及疲劳与剩余强度到 DLL，如果需要，到 DUL 和破坏
• 非关键件（N/C）	每种加筋结构形式1件 每种接头形式1件	1个盒形梁/圆筒：静力，极限载荷	1个大结构段：静力和耐久性临界损伤容限到 DLL，然后，剩余强度试验到 DUL/破坏	1件验证试验——最大飞行载荷情况：应变/变形测量以及静力试验到 DLL，如果需要，耐久性试验和静力剩余强度到 DUL 和破坏
次结构	提出设计概念和建立分析方法——静力与疲劳试验	检验设计概念和分析方法——静力（DLL/疲劳/剩余强度）试验	结构验证和改进分析方法：静力和耐久性与损伤容限试验（DUL/破坏）	结构完整性验证——静力应变测量和验证试验；如果需要，静力试验到 DUL 和破坏
• 疲劳关键（FA/C）& 经济寿命关键件（EL/C）	每种加筋结构形式2件 每种接头形式2件	2个盒形梁/圆筒：静力（DLL/疲劳/剩余强度）试验	1个大结构段：静力损伤容限到 DUL/破坏	1件验证试验——极限飞行载荷情况；应变/变形测量以及静力试验到 DLL，如果需要，到 DUL
• 非关键件（N/C）	每种加筋结构形式1件 每种接头形式1件	不需要试验——用元件试验证实	不需要试验——用元件试验和分析来证实	不需要试验——用元件试验来证实
非结构件	提出设计概念/静力试验/分析方法检查	检验设计概念：元件试验加分析	用验证试验/分析进行结构验证	用以前的试验和分析验证结构完整性
• 非关键的（N/C）	每种最关键的结构形式1件	不需要试验——用元件试验和分析来证实	用验证试验/分析证实结构	用前面的试验和分析证实结构完整性

注：表中 DLL—设计限制载荷；DUL—设计极限载荷。

表 14.5-3b 对EMD和生产型飞机不同结构类别和目标对应的PMC积木式研制试验

飞机结构研制目标	积木式结构研制试验任务			
	比较研究和设计概念研制分析	设计概念选择与检验试验及分析方法的研制	用于分析方法的结构验证试验	确认有限元分析的结构完整性试验
类别	元件-单载荷路径	组合件-多载荷路径（包括接头）	具有真实轮廓外形的构件-多载荷路径	全尺寸飞机结构-模拟气动载荷 & 载荷路径
主结构	提出概念和建立分析方法——静力与疲劳试验（指令性的）	检验设计概念和分析方法——静力与疲劳试验（剩余强度）	结构验证：静力、耐久性与损伤容限试验	结构完整性验证——静力应变测量与验证试验；静力试验到DUL/破坏或疲劳试验，取决于预算和进度要求
• 断裂关键件（F/C）	每种加筋结构形式6件 每种接头形式6件	4个盒形梁/圆筒：静力，极限载荷 6个盒形梁/圆筒：疲劳和剩余强度	3个不同的大结构段：静力损伤容限到DUL/破坏 6个大结构段：损伤容限与耐久性加剩余强度（3种构型）	3件不同的验证试验——最大飞行载荷情况；应变/变形测量以及疲劳与剩余强度到DLL，如果需要，到DUL和破坏
• 非关键件（N/C）	每种加筋结构形式4件 每种接头形式4件	1个盒形梁/圆筒：静力，极限载荷	2个大结构段：静力和耐久性临界损伤容限到DLL，然后，剩余强度试验到DUL/破坏	2件验证试验——最大飞行载荷情况：应变/变形测量以及静力试验到DLL，如果需要，耐久性试验和静力剩余强度到DUL和破坏
次结构	概念和分析方法发展——静力与疲劳试验（指令性的）	检验概念和分析方法——静力（DLL/疲劳/剩余强度试验）	结构验证和改进分析方法：静力和耐久性与损伤容限试验（DUL/破坏）	结构完整性验证——静力应变测量和验证试验；如果需要，静力试验到DUL和破坏
• 疲劳关键(FA/C) & 经济寿命关键件（EL/C）	每种加筋结构形式3件 每种接头形式3件	3个盒形梁/圆筒：静力（DLL/疲劳/剩余强度试验）	3个大结构段：静力损伤容限到DUL/破坏	1件验证试验——极限飞行载荷情况；应变/变形测量以及静力试验到DLL，如果需要，到DUL
• 非关键件（N/C）	每种加筋结构形式2件 每种接头形式2件	需要2个疲劳/剩余强度试验	不需要试验——用元件试验和分析来证实	不需要试验——用组合件试验来证实
非结构件	提出设计概念/静力试验/分析方法检查	检验设计概念：元件试验加分析	用验证试验/分析进行结构验证	用以前的试验和分析验证结构完整性
• 非关键的（N/C）	每种最关键的结构形式1件	1个疲劳/剩余强度试验	不需要试验——用元件试验和分析来证实	不需要试验——用组合件试验来证实

结构类别越高，需要的试验和分析就越多。这里的关键是，它们都是进行结构研制试验的指南。对于一个具体的结构类别，真实需要的结构试验可能多少取决于运载工具的任务以及是有人操纵或是无人操纵的。知道了结构部件的类别、飞机目的与任务，就可进行风险分析，使得试验成本与风险为最小。在进行的每一步，将需要FEM及闭合的复合材料分析方法，这些方法用适当的力学与物理性能以及许用值作为输入数据。必须监控失效模式、载荷（应力）以及应变与变形的读数，并和预计情况相互对比，以保证降低风险。仅仅使用FEM或其他分析方法（不做试验），或者采用了不适当的试验（试验不能适当地提供失效模式、应力（应变）及变形以与预计情况比较），这些都将造成不可容忍的高风险状态。

4.6 不同结构类别的质量保证要求

另一有关复合材料结构风险的问题是质量保证（QA）要求，这是同时适用于Part A和Part B的一个项目。表14.5-4a和表14.5-4b分别对原型机和EMD与生产型飞机按以下各类情况给出了名义的QA要求：

1）材料与工艺的选择、筛选和材料规范的取证。
2）来料检验/验收试验。
3）过程中的检验。
4）无损检验（NDI）。
5）破坏试验（DT）。
6）跟踪能力。

其中每类的QA要求均随着结构类别而改变，类别越高，需要的质量保证就更多。按照这个表所列的程序，就可确定为使风险保持在可接受的水平所需的QA数量。所需的QA数量及所取的风险，将随飞机的类型与任务以及是有人驾驶或无人驾驶等情况而变化。对各个类别的复合材料结构部件，其风险和费用是彼此成反比的，所以，对于原型机的这个积木式试验计划，有必要确定其可接受的风险。

表 14.5-4a　对原型机不同结构类别对应的质量保证要求

类别	材料和工艺选择、筛选和取证	来料检验/验收试验①	过程中检查	无损检验（NDI）	破坏试验（DI）	跟踪性
主结构 •断裂关键件（F/C） •非关键件（N/C）	物理、力学和工艺变量初步评估，编制规范表；记录、评估、选择和存储试验数据	按初步的材料工艺规范表——物理、力学和工艺性能最低要求－验收试验；工程上作出接收/拒收决定；存储试验数据	按初步的工艺规范表和图纸——符合性检验/记录，对接收/拒收决定作出工程判断；存储试验数据	100%区域；根据缺陷标准工程上作出接收/拒收决定；存储数据	对非整体的工艺控制板作初步的物理和力学性能试验；工程上作出接收/拒收决定；存储试验数据	对每个运载工具，保存所有接收、过程中、无损检验和破坏试验的记录文件
次结构 •疲劳关键（FA/C）& 经济寿命关键件（EL/C） •非关键的（N/C）	初步、但有限的物理、力学和工艺变量评估，编制规范表；记录、评估、选择和存储试验数据	按初步、但有限的材料和工艺规范表——物理、力学和工艺性能最低要求－最低限度的验收试验；工程上作出接收/拒收决定；存储试验数据	按初步、但有限的工艺规范表和图纸——符合性检验/记录和对接收/拒收决定作出工程判断；存储试验数据	90%区域；工程接收/拒收决定基于缺陷标准；存储数据	对非整体的工艺控制板作初步、但有限的物理和力学性能试验；工程上作出接收/拒绝决定；存储试验数据	对每个运载工具，保存所有接收、过程中、无损检验和破坏试验的记录文件
非结构件 •非关键件（N/C）	有限的物理性能试验；用供应商推荐的工艺；存储数据	供应商的证明	按供应商的工艺由工人自检	无	无	无

① 在材料和工艺获得批准后可以在材料供应商的工厂按规范表进行。

表 14.5-4b　对 EMD 和生产型飞机不同结构类别对应的质量保证要求

类别	材料和工艺选择、筛选和取证	来料检验/验收试验①	过程中检查	无损检验（NDI）	破坏试验（DI）	跟踪性
主结构 •断裂关键件（F/C） •非关键件（N/C）	物理、力学和工艺变量评估，编制完整的规范；记录评估、选择和存储试验数据	按完整的材料工艺规范——物理、力学和工艺性能最低要求－验收试验；工程上作出接收/拒收决定；存储试验数据	按完整的工艺规范和图样——符合性检验/记录，对接收/拒收决定作出工程判断；存储试验数据	100%区域；根据缺陷标准工程上作出接收/拒收决定；存储数据	对整体的工艺控制板作物理和力学性能试验；工程上作出接收/拒收决定；存储试验数据	对每个运载工具，保存所有接收、过程中、无损检验和破坏试验的记录文件
次结构 •疲劳关键（FA/C）& 经济寿命关键件（EL/C） •非关键的（N/C）	完整的物理、力学和工艺变量评估，编制完整的规范；记录、评估、选择和存储试验数据	按完整的材料和工艺规范——物理、力学和工艺性能最低要求－最低限度的验收试验；工程上作出接收/拒收决定；存储试验数据	按完整的工艺规范和图样——符合性检验/记录和对接收/拒收决定作出工程判断；存储试验数据	100%区域；工程接收/拒收决定基于缺陷标准；存储数据	对非整体的工艺控制板作物理和力学性能试验；工程上作出接受/拒绝决定；存储试验数据	对每个运载工具，保存所有接收、过程中、无损检验和破坏试验的记录文件
非结构件 •非关键件（N/C）	有限的物理性能试验；用供应商推荐的工艺；存储数据	供应商的证明	按供应商的工艺由工人自检	目视、尺寸检测	无	保存来料检测记录

① 在材料和工艺获得批准后可以在材料供应商的工厂按规范表进行。

5　民用飞机结构实施积木式的具体考虑

民用飞机结构的积木式方法原则上与军用飞机一样，但也可以按图 14.5-4 的方法划分。

在这个复合材料的积木式方法中，确定了 6 块。根据本节的目的，把这 6 块组合成三组：材料性能评定（A 组）、建立设计许用值（B 组）和分析验证（C 组）。

无论采取什么方法，必须处理每一个积木块。每个计划要承担的风险度是确定使用哪些积木块和跳过哪些块。对于目前已有的材料和方法，可能已经完成了全部的积木块，而对新材料则需要评价每一积木块。

5.1　A 组，材料性能的确定

该组处理的主要目的是为确定材料一般性能的那些块。因为一般包含众多的试验，常常用小而不太复杂的试件来进行试验。计划要求可能规定要进行数量有限的较大、较复杂的试验，以确定在材料筛选过程中需要研究的关键性能。这将保证在材料选择时作出正确的选择。

（1）第 1 块——材料筛选与选择

第 1 块的目的是搜集备选材料的数据，并对给定的项目

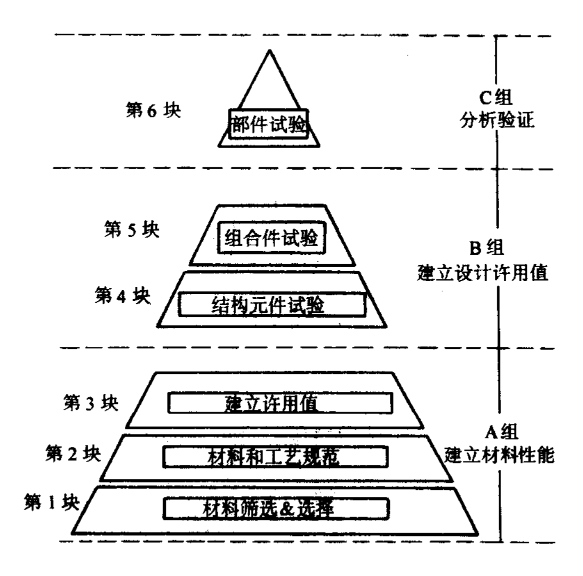


图14.5-4　商业飞机主结构的积木式方法

选择哪种（些）材料作出决定。在这个阶段，也许还不能很好地按规范定义或控制材料与工艺。因为涉及到大量的备选材料，这个早期的试验通常局限于基本试件。另外，如果最终的选材必须根据构型特有的试验，计划中可能需要有较复杂的试验。因为此时对材料的控制很有限（没有规范），不能只从这个数据建立稳定的许用值。可以提供基本材料许用值的估计值，用于比较研究和初步设计。随着对材料体系的认识趋于成熟，非常可能对这些值进行调整。

(2) 第2块——材料与工艺规范的制定

第2块认为对所选材料体系已经有了初步的材料与工艺规范，这阶段的试验目的是验证规范，从而增进对工艺变量如何影响材料行为的认识，允许材料的取证。重要的是，通过这阶段要辨别出支持设计所需要的关键力学性能，以便由很多生产批次经济地检验这些性能，这将增进对材料行为的了解。因为有了初步的规范，可以用这一级的试验导出初步的材料许用值。然而，由于并不是所有的材料变量都已得到研究，所以还不能得出稳定的许用值。所得数据在计算稳定的许用值时所需数据库中可能有用，但不可修改材料和工艺规范。试验件制造以后的规范变化，可能使试验结果和由此导出的许用值作废。

(3) 第3块——确定材料许用值

在第3块中用材料规范和工艺规范对材料进行了充分的控制，目标是提供适合于设计使用的“稳定的”材料许用值。通常，对准备使用的新材料，所做的大多数试验是在这个研制阶段进行的。如果从取证试验以后没有改变过材料规范，则所产生的取证用数据可以用作这个许用值数据库的一部分。只有按照现规范采购和制造的材料，其数据才是确定材料许用值的认证机构可接受的。

这些试验的主要特点和目的归结如下。

1) 建立统计有效的数据——所建立的数据库应能足以确定“A”或“B”基准许用值。获得所需要的数据集涉及由几个原材料生产运转过程（批次）和由代表几个制造过程的零件得出的信息。

2) 确定环境的影响——试验数据应当覆盖设计结构所必需的全部环境范围，这包括吸湿试件试验。这个数据库将提供与室温大气条件（RTA）有关的环境“补偿”系数。这将有助于解释组合件级及更复杂情况试件的RTA试验结果。

3) 确定缺口的影响——通过充填孔和开孔试件的试验，在许用值中包括了缺口敏感度。紧固件扭矩的影响也必须考察。

4) 确定由于铺层影响产生的性能变化——应当由覆盖了结构所用全部层压板构型的试件导出这些数据。构型中包括铺层取向的比例、铺层顺序、层压板厚度、单向带/织物混杂等情况。

5) 了解因制造异常对结构的影响（“缺陷影响”）——需要在结构元件级了解对允许缺陷的评估，以便建立工艺规范，并为维修审查委员会（MRB）关于拒收缺陷的决定提供数据。

6) 了解结构对制造工艺的敏感程度。需要用结构元件的试验，来评估任何工艺变化对结构响应的影响。

应当用单向受载的试件确定面内、拉伸、压缩许用值所需要的性能。试验矩阵使用的层压板，应当覆盖设计中所包含的全部结构构型。应当对无缺口和带缺口这两种类型，得出许用值。带缺口的试验将包括开孔和/或充填孔试验所用的试样，这取决于具体计划的设计准则。推荐用真实结构的典型紧固件和/或类型。虽然不是经典意义上考虑的材料性能，但对与几何形状相关的特性（开孔和充填孔试件）所导出的许用值，常常是设计所需要的。

因为许用值试验用的是小试样，得到统计有效的足够试验，经济上是可行的。基本材料性能就是在这一级得到的。工程师需要明白，所得到的数值事实上是与构型有关的。在结构设计使用的分析方法中，常常直接使用了开孔压缩、充填孔拉伸、挤压和某些面外强度试验（短梁剪切和其他的层间试验）的数值，构型对这些试验有很大影响。设计了标准的试件构型，以提供直接用于分析方法的数据。

5.2　B组，确定设计许用值

B组的目标是建立反映真实结构的设计许用值，这种试验可能与确定材料许用值而进行的试验相重叠。与这些试验不同的是，确定设计许用值的试验需要具有一般尺寸的初步构型。设计许用值的试验可能很特殊，因而，除非所设计的结构相似，否则不适用于其他的计划。当使用其他计划所确定设计许用值时，工程师必须小心从事。

(1) 第4块——结构元件试验

第4块由结构内重复出现的一些局部结构细节构成；目的是确定设计许用值，它比按基本材料许用值与结构关系更密切，例如把挤压看成是结构而不是材料的性能。典型的元件有接头、框段（例如，圆弧零件）以及标准的加筋条零件。

这些试验的主要特征和目标归结如下：

1) 确定与结构构型相关的设计许用值，这与在第3块所确定的适用于大多数构型基本材料许用值不同。

2) 了解因制造异常对结构的影响（“缺陷影响”）——需要在结构元件级了解对允许缺陷的评估，以便建立工艺规范，并为维修审查大纲（MRB）关于拒收缺陷的决定提供数据。

3) 了解结构对制造工艺的敏感程度。需要用结构元件的试验，来评估任何工艺变化对结构响应的影响。

通常，这些因素与典型的局部结构细节密切相关，同时是由积木式计划中被称为“元件”的这些典型结构件试验得出的。所建立的数据本质上可能是通用的，并且常常用来支持各种分析技术。这些技术用于确定复合材料结构的安全余度，而且通常有着很强的半经验性质。

(2) 第5块——组合件试验

第5块的构型比第4块更复杂，它们是典型的部件段。用这些试验能评定由于局部损伤带来的载荷重新分配。比起元件试验，其试件的边界条件和载荷的引入状态更能代表真实结构情况，能够施加双向载荷，试件的复杂程度允许加入典型的结构细节。组合件构型的典型例子包括对角拉伸剪

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

切、深梁剪切以及单向拉伸和压缩壁板，试件的复杂程度允许进行带多筋条壁板、含大开口壁板以及带损伤壁板的试验。组合件必须具有足够尺度，以允许缺陷和损伤周围有适当的载荷重新分布。

在这种复杂程度的试件上应当能发现二次载荷的效应。所形成的载荷分布和局部弯曲效应变得明显可见，同时，面外失效模式也更能代表全尺寸结构。

在这些试验中，环境试验可能仍然是有意义的。如果有的话，重要的多轴加载及可能的不同失效模式使试验结果的解释变得复杂，各种失效模式的不同环境敏感度就来源于此。例如，与 RTA 条件相比，高温湿态（ETW）环境增大了对压缩控制破坏的敏感度，但同时可能降低了对拉伸控制破坏的敏感度。应当调整用 RTA 试验得到的结果，以考虑所得失效模式的环境敏感度。其特征与目标可归结如下：

1）设计许用值和分析的适用性——评估结构复杂程度和比例放大对基本许用值数据和数据分析方法的影响。

2）损伤的影响（静力）——通过确定构型特有的设计许用值考虑损伤。

3）损伤的影响（疲劳）——在使用疲劳载荷下证实“无有害损伤扩展”。

5.3　C 组，分析验证

取证过程最后阶段所提出的静力及疲劳试验，其成功与否对项目/用户的准则极其敏感。在这一层次上，希望进行大量的分析和计算机建模的验证。由于典型复合材料结构的静力缺口敏感性，这个要求是必需的。这些试验的主要目标是：

1）验证内力模型及所得到的应力、应变和变形预计。

2）设计和分析方法的大尺寸验证。

第 6 块的试验包括一些代表真实结构的大型而复杂的试件构型。很多情况下，这些试验只进行到限制载荷，以验证由分析得出的应变与变形预计值。

某些情况下，用户或管理当局可能要求把试验进行到破坏。在这些情况下，由于破坏试验所产生的数据仅与特定的失效模式有关，而该失效模式在所有环境范围内可能不是关键的，所以仔细选择载荷情况就很重要。例如，拉伸控制的破坏通常不像压缩破坏那样对环境敏感（即拉伸环境补偿系数一般小于压缩时的系数）。其结果，放大的拉伸控制破坏载荷，可能会得不出结构在全部环境范围的最小或最大承载能力。

为了成功验证部件结构行为的分析预计，必须在部件上充分敷设应变计和位移传感器，因此必须仔细选取应变计类型、仪器设备和布片位置。必须对照所采集的数据与分析方法的预计结果，分析解释其偏差。

6　全尺寸结构验证试验的特殊要求

6.1　结构静强度验证

1）分散性考虑　复合材料结构的材料和工艺变异性大于目前所用金属结构的变异性，应在确定设计许用值时予以考虑，在结构验证载荷中不予考虑。

2）湿热环境影响　对复合材料结构的试验应使用下列方法之一。

① 环境箱模拟法　对试验件进行模拟最严重湿热环境的吸湿处理，并在最严重的湿热条件下加载至 150% 设计限制载荷。

② 环境补偿系数法　在室温和实验室大气环境下进行试验，所施加的载荷水平应高于极限载荷以验证考虑湿热的环境补偿系数。同时在 150% 设计限制载荷下复合材料结构危险部位测得的应变，必须低于在相同设计细节和载荷水平下，由考虑湿热环境的研制试验得到的破坏应变。研制试验应表明用这种方法能得到与湿热环境条件下试验相同的破坏模式。若环境补偿因子超过 1.10，需经充分论证后方可采用此方法。

③ 载荷-应变关系外推法　对（金属与复合材料）混合结构采用环境补偿系数法，有可能在达到考虑环境补偿系数的极限载荷以前出现破坏。该方法要求在室温大气环境下对结构加载至设计极限载荷，将测得的应变数据，叠加上由结构分析计算得到的湿度产生的附加应变，与各关键部位考虑了湿热影响的设计许用和温度值进行比较，要求其安全余度大于零。

6.2　结构耐久性验证

（1）试验要求

要求进行设计研制试验，以便确定设计概念、选材、确定载荷谱的影响和对关键结构件的耐久性提供早期评估。

通常还必须进行全尺寸飞机结构的耐久性试验，这一试验的要求如下：

1）在飞机首飞上天之前，开始耐久性验证试验；

2）耐久性验证试验寿命应始终领先于已交付飞行的所有飞机中，飞行次数最多那一架的 2～3 倍；

3）对民用飞机，在飞机取得适航证之前，耐久性验证试验必须完成一倍使用寿命的飞行次数。

（2）对复合材料结构的补充要求

1）疲劳分散性　由于复合材料结构有一定的疲劳分散性，对部件试验，应证实其具有不低于同类金属结构的耐久性水平。为此可选用下列三种方法之一或后两者的组合：疲劳寿命门槛值法、载荷放大系数法和寿命分散系数法，详见《复合材料结构设计手册》（北京：航空工业出版社，2001）。对军用飞机，多用第一种方法，对其他飞机多用后两种方法的组合。

2）湿热环境的影响　为在全尺寸部件的耐久性试验结果的分析中考虑湿热环境影响，应进行试样、元件或组合件试验来确定该环境对结构耐久性的影响。如果试样、元件或组合件试验证明湿热环境对结构耐久性没有影响，则全尺寸部件的耐久性验证试验可以不考虑湿热环境影响。

3）冲击损伤的影响　参见第 2 章 3.2 节。

4）刚度特性的考虑　在耐久性试验时，应证实刚度特性的退化没有超出可接受的水平。

（3）复合材料/金属混合结构的耐久性验证试验

由于复合材料结构与金属结构具有不同的疲劳和环境敏感性，难以在同一个试验件上同时验证这两种材料结构的耐久性，为此可选用下述方法之一：

1）采用积木式验证方法，对复合材料结构部分进行耐久性验证，而全尺寸部件试验件则重点用于考核金属结构的耐久性；

2）采用两个相同的部件分别验证金属结构和复合材料结构的耐久性；

3）采用已被应用并经证实是合理的其他方法。

在飞机结构的研制中，通常都包括全尺寸部件耐久性/损伤容限试验。由于目前复合材料主要用于蒙皮结构，它的耐久性/损伤容限验证，往往能够通过如前所述的试样、元件及足以代表真实结构复杂性，并能正确模拟全尺寸部件特征的组合件来完成，使全尺寸部件耐久性/损伤容限试验重点用于验证金属结构。如果有些部件，例如主要由复合材料构成而只含有少量金属接头的结构，能够在设计研制试验中，可靠地验证金属结构的耐久性/损伤容限，就可以不进行全尺寸部件的耐久性/损伤容限验证试验。

6.3　结构损伤容限验证

1）应对结构关键区域的元件、典型结构件和组合件进行重复载荷试验，以确定结构对损伤扩展的敏感性。如果采用损伤无扩展设计概念，则可以这些试验作为构成验证该设计概念的基础。同时还应通过试验来评定环境对损伤扩展特性的影响和无扩展设计概念的有效性。试验用的环境和重复载荷应代表预计的使用情况。

2）剩余强度评定需采用部件试验，或采用组合件试验数据支持的分析来完成。评定时应计及第2章3.3节所规定的缺陷/损伤尺寸，并应证明结构的剩余强度等于或大于第2章3.3节中的规定，而且其刚度特性的改变不应超出可接受的水平，剩余强度试验应在重复载荷循环后进行。

3）试验大纲中应包括由检查频率、范围和方法组成的检查程序。若采用损伤扩展设计概念，要保证在给定的检查间隔内，可检损伤不会扩展到剩余强度所要求的临界尺寸；若采用损伤无扩展设计概念，仍应在试验大纲中给出检查间隔，确定时间间隔时，要考虑与假定的损伤相应的剩余强度水平。

4）剩余强度试验和损伤扩展试验的特殊要求参见第2章3.3的有关要求。

6.4　结构动力学验证

应完成复合材料结构在各飞行状态时的振动、颤振、冲击及噪声环境预测，及相关的动力学验证。

7　积木式设计验证方法的实例

7.1　Boeing777飞机复合材料主结构的积木式方法

Boeing777是美国Boeing飞机公司最新研制的大型商用客机，共用了9.9t复合材料，占结构总重的11%，其垂尾和平尾均由碳纤维增强复合材料制成。平尾为双梁多肋式结构，以机械连接为主组成主承扭盒。本节概要说明民用飞机大型主结构部件所用的积木式方法。这里给出的方法，概括了支持Boeing777－200复合材料尾翼设计与取证所用的方法。这个尾翼的水平和垂直安定面具有复合材料主扭力盒结构。这扭力盒是双梁多肋结构，主要的连接使用了机械紧固件。该尾翼的结构设计环境温度范围从－54℃到71℃。图14.5-5说明了Boeing飞机主结构的积木式方法。

在编制Boeing 777取证计划中很重要的是采用相似结构的经验。由777水平安定面和777的预生产水平安定面计划，确认了用于777尾翼结构的分析方法、设计许用值、制造和装配工艺，在表征复合材料飞机结构的行为方面，积累了重要的额外知识与经验。由于737复合材料安定面的机群经验，和对控制面、固定的次结构、整流罩和舱门等其他众多的生产应用，这个经验数据库已经得到扩充。

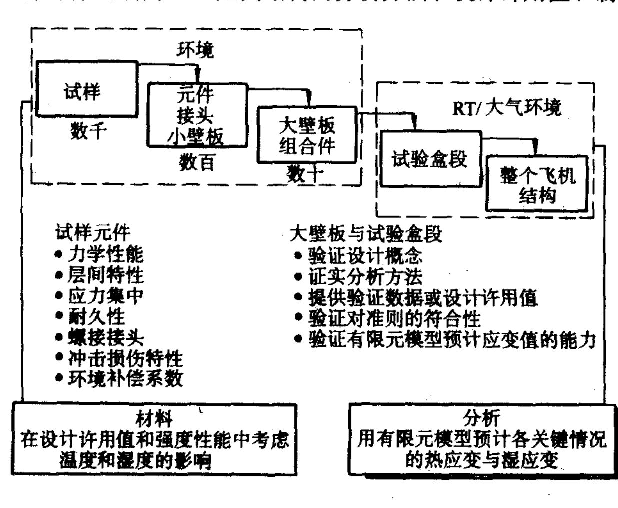


图14.5-5　Boeing飞机主结构的积木式方法

（1）试样和元件

包含了每个失效模式和环境条件的层压板级许用设计应变值，是用包括设计空间中一系列铺层情况的试样和元件级试验得到的。按照MIL－HDBK－17第1卷第8章的统计分析方法，对这些值进行了材料变异性的修正。用考虑了环境影响的典型组合件试验，对详细设计许用值进行验证。

对面内层压板级许用值进行了无缺口、开孔和充填孔构型的试样级试验。用回归分析和室温试验数据，导出了统计的许用值曲线。用较少的数据确定了考虑环境影响的系数。用附加的试样级试验确定层间性能，并评定耐久性、制造异常、胶接修理和环境影响。用元件级的试验，如螺接接头、圆弧细节件和局部失稳的试件，对所试验范围的构型提供专用的设计许用值。这些值连同统计许用值，被应用于结构能力的分析预计。

在支持新的777复合材料结构应用中，实施了一个广泛的试样和元件级试验计划。进行这些试验以建立材料刚度性能、统计许用值和强度设计值，以及确认分析方法。按照MIL－HDBK－17推荐的方法，对无缺口和带缺口的情况，建立了层压板级的统计许用值。在统计许用值中，包括多达16个不同批次的材料。这些批次中，包括来自两条碳纤维生产线和3个预浸料生产设施的预浸材料。在许用值数据库中，包括大约25种不同的层压板铺层，其0°纤维百分比为10%～70%，而±45°纤维的百分比为20%～80%。

试验中包括，777尾翼中典型的层压板、接头和结构构型、温度由－54～71℃、吸湿的层压板，以及工艺规范中所允许的制造变化与缺陷的影响。在元件级，只进行了数量有限的冲击损伤试验。试验件构型的范围，从简单的矩形试样到螺接接头、角形零件、I－截面和剪切壁板元件试验。

（2）组合件

表14.5-5给出了777尾翼的组合件试验汇总，它通过组合件试验以建立点设计许用值，并确认一些设计细节的分析方法，这些细节包括蒙皮面板、梁、肋、水平安定面的中心线连接接头或垂直安定面的根部连接结构。这些设计许用值考虑了环境影响，带有目视勉强可见的冲击损伤和大损伤情况。考虑冲击损伤影响的设计许用值，主要是从组合件试验得出的，这是因为，通常关键的冲击损伤位置不在普通的部位，而在应力集中的地方（例如检查孔的边沿）或在骨架元件的上面（例如在加筋条中线上面的蒙皮处）。组合件的试验结果构成了确认分析方法，并验证777尾翼达到所需静强度和损伤容限水平的试验证据的重要部分。

表14.5-5　777尾翼组合件试验汇总

试验类型	试验数量
螺接接头（主要接头）	110
肋细节件	90
梁弦局部失稳	50
蒙皮/桁条压缩壁板	26
蒙皮/桁条拉伸壁板	4
蒙皮/桁条剪切/压缩	6
蒙皮/桁条修理壁板	6
蒙皮接头壁板	2
桁条结束段	4
剪切梁	6
总计	304

很多组合件试验件在试验以前进行了吸湿处理，在一个60℃和85%相对湿度的环境箱内进行吸湿处理，把试验件留在箱内，至少达到平衡吸湿量的90%。

用组合件试验的结果，确认以下的关键设计许用值和分析方法。

1）加筋蒙皮壁板的极限压缩强度设计许用值曲线。

2）加筋蒙皮壁板的极限剪切－压缩强度相互作用曲线。

3）加筋蒙皮壁板的压缩及拉伸损伤容限分析。

4）加筋蒙皮壁板螺接和胶接修理设计的强度。

5）蒙皮壁板与后缘肋接头的螺接接头分析与设计值。

6）水平安定面中心线接头的静力压缩与拉伸强度，以及拉伸疲劳性能。

7）梁应变分布、腹板和弦稳定性、以及开口处峰值应变的分析方法。

8）肋剪切带和弦强度与刚度的分析方法。

9）肋剪切带开口处的峰值应变设计值。

10）采用了数种试验类型，来验证在使用的重复载荷下小损伤无扩展。这些试验补充了全尺寸部件疲劳试验的结果，包括：

① 轴向受载的平板。

② 剪切受载的带开口平板。

③ 有胶接修理的加筋板。

④ 有腹板开口的剪切梁。

⑤ 中心线接头加筋板。

（3）部件

在FAR和JAR 25.571以及咨询通报中描述了两类主要的损伤容限要求：损伤扩展特性和剩余强度能力。如同静强度情况那样，损伤容限的验证是基于元件和组合件级试验支持下的分析。考虑到作用的应变、材料和设计概念，对777的尾翼选择了损伤无扩展方法，与先前的复合材料结构采用的方法相似，这个方法基于对任何目视不可检损伤在使用载荷下不扩展的验证。带有不可检损伤的结构必须能承受飞机的使用寿命期间的设计载荷。

复合材料结构的无扩展行为，在很多组合件试验和两个全尺寸循环载荷试验（7J7水平安定面，和777的预生产水平安定面）中做过验证。在每种情况下，都在承受谱载荷的试验件上制造了目视可见的损伤。在试验过程中，检查损伤处的扩展情况。此外，这个全尺寸的试验还验证了损伤容限符合性所需要的以下特征：

1）在相当或超过两倍设计使用寿命期间，工艺规范所允许的制造异常将不会扩展。

2）在两倍主检查周期（考虑为两个“C”检，对777，每个“C”检为4 000飞行小时）之内，因为外来物冲击造成的目视可见损伤将不会扩展。

3）带有使用中可以预期的合理损伤，结构能承受规定的剩余强度载荷。

4）在遭受飞行中的离散源损伤后，结构能承受规定的静力载荷（“继续安全飞行载荷”）。

（4）777预生产型安定面试验

启动了777 CFRP预生产型安定面试验计划，以提供支持777尾翼结构构型的早期试验证据。该试验件是个部分翼展的翼盒，与生产型的部件几乎一样。出于成本考虑，把最小尺寸的外侧盒段去掉，代之以加载夹具。试验件中包括了典型的、规范允许的制造异常，以及达到并超过目视门槛值的低速冲击损伤。这个试验计划的目的是：

1）验证“无有害损伤扩展”的设计原理。

2）证实结构的强度、耐久性和损伤容限能力。

3）证实用于复合材料安定面设计和分析的方法和材料性能。

4）评定尾翼结构在飞行中可能经历的剪切、弯曲和扭转联合载荷作用的影响。

5）证实预计应变分布的能力。

6）证实机械修理。

7）对这类结构的制造提供成本验证数据。

这个预生产型安定面试验计划包括12个试验序列，如表14.5-6所示。

表14.5-6 预生产试验盒段的载荷与损伤序列

试验序列	损伤类型和试验载荷
1	做出所有的小（BVID）损伤
2	设计限制载荷静应变测量
3	一倍寿命疲劳谱，50 000次飞行，包括1.15 LEF（载荷放大系数）
4	设计限制载荷静应变测量
5	一倍寿命疲劳谱，50 000次飞行，包括1.15 LEF（载荷放大系数）
6	设计限制载荷静应变测量
7	设计极限（选择情况）载荷静应变测量
8	两倍“C”检疲劳谱（8 000飞行），带目视可见的小损伤，包括1.15 LEF
9	“破损－安全”试验；100%设计限制载荷静应变测量，带目视可见的小损伤
10	“继续安全飞行”载荷试验；70%设计限制载荷静应变测量，带目视可见的小损伤和元件损伤
11	修理过的目视可见损伤与元件损伤。设计极限载荷静应变测量
12	破坏试验，直到破坏的应变测量

试验目的之一是要证实损伤“无扩展”的设计原理。为此，在试验盒段上制造了目视勉强可见的冲击损伤。按代表两倍设计使用寿命的载荷循环进行了疲劳试验。周期性的超声检查发现，没有有害的损伤扩展。这个试验中包括了15%LEF（载荷放大系数），考虑典型复合材料平坦$S-N$曲线可能的疲劳分散性。

限制载荷应变测量和初始的极限载荷试验结果证明了有限元内力模型的预计能力。

为了验证剩余强度能力，再对试验盒段进行冲击，制造目视可见损伤，目视可见损伤即在周期性维护检查中能够容易发现的那些损伤。再次进行代表两倍检查间隔的疲劳试验验证无扩展方法。用限制载荷试验验证结构在带有这些损伤时，仍然能承受所需的载荷（FAR 25.571b）。然后，进一步在试验盒段上制造大损伤，在前梁和后梁的弦上锯出口子，并锯掉一个完整的桁条/蒙皮段，证明其承受继续安全飞行载荷（对安定面结构，大约为70%的使用载荷）的能力（FAR 25.571e）。再次对故意制造的损伤进行超声检查，并证明无有害的损伤扩展。剩余强度试验证实了分析预计的结果，并证实了根据组合件试验表征得到的经验性结果。

完成损伤容限试验后，用螺接钛金属板对切割的元件损伤和大的穿透性冲击损伤进行修理。所选择的构型代表了在777－200结构修理手册所计划的机械修理。所有的修理都设计成将结构恢复到能承受设计极限载荷的能力。进行修理时只模拟使用中的修理条件，从外部接近。对修理过的试验件加载到设计极限载荷（DUL）。

按对称下弯载荷情况将试件加载到破坏，最终破坏载荷高于所需要的载荷水平。用分析方法和由5－桁条压缩壁板

组合件试验导出的设计许用值，预计了蒙皮壁板的破坏。

(5) 安定面根部接头试验

进行了两个大的组合件试验，来评价 777 垂直安定面与机身的根部接头。其试验目的是：

1) 检验垂直安定面复合材料蒙皮壁板和钛接头传递设计极限拉伸和压缩载荷的能力。

2) 检验接头的耐久性并确定疲劳敏感的细节部位。

3) 证实用于设计此结构的分析方法。

这两个试验件包括四跨复合材料蒙皮壁板和两个根部钛接头。第一个试验件进行一系列拉伸和压缩限制载荷与极限载荷情况的静力试验，最终在拉伸载荷下作破坏试验。

疲劳试验的目的是找出可能的疲劳关键区，并研究裂纹扩展行为。第二个试验件做等幅循环载荷试验，接着做拉伸剩余强度试验。按 4 倍最大 777－200 垂直安定面疲劳载荷进行疲劳试验。疲劳试验后接着做剩余强度试验，压缩至限制载荷，并拉伸到破坏。

(6) 777 水平安定面试验

777 水平安定面和升降舵试验用于证实其使用载荷能力，并检验应变和变形分析计算精度。因为与机身的接头是确定的，试验与飞机分开进行。试验件是结构完整的生产件，略去了一些对结构性能或对安定面传载不重要的非结构件和系统。在试验中包括了三种关键的静载荷情况：向上、向下和非对称弯曲。其加载的顺序，与预生产型的翼盒相似。用限制载荷的应变测量结果，检验了有限元模型的分析预计能力。

还进行了取证并不要求的附加试验，包括疲劳、极限载荷和破坏试验。为满足计划目标，对水平安定面施加了 120 000次飞行的疲劳谱载荷，没有任何载荷放大系数。试验的主要目的是验证安定面金属部分的疲劳特性。其复合材料结构已经在前面介绍的预生产型试验盒段进行了验证。极限载荷试验和破坏试验是取证计划的一部分，补充采集数据，并检验进一步发展的能力。施加了三种代表性载荷：向上、向下和非对称弯曲。用危险的向下弯曲载荷情况进行破坏试验。试验盒段带有目视可见的冲击损伤，一直试验到破坏。

(7) 777 垂直安定面试验

777 垂直安定面（包括方向舵），是作为飞机全尺寸试验的一部分进行试验的，目的也是证实其使用载荷能力，并检验应变和变形的分析计算精度。试验在室内大气条件下进行，试验了三种关键情况，包括最大弯曲（engine-out）、最大扭转（铰链运动）和最大剪切（侧向阵风）。

利用另外一个生产型机体结构完全单独地进行了试验，以检验 777 的疲劳行为。作为试验的一部分，对垂直安定面和方向舵施加了 120 000 次飞行（认为是 3 倍设计使用目标）疲劳谱载荷。没有加载荷放大系数，因为试验的主要目的是检验结构金属零件的疲劳性能。

(8) 今后的计划

今后计划采用的积木式方法将考虑由 Boeing777 所得到的经验教训。除非材料和构型的重大改变使得有此必要，下个计划将不再用一个预生产的试验盒段。在组合件级并包括载荷放大系数时，“无损伤扩展”的原理是满意的。因为最关心的关键件是金属接头和连接，所以全尺寸试验将不采用载荷放大系数。设想是，今后的设计仍然将是复合材料和金属的混合结构。也许需要也许不需要把结构盒段试验到破坏，这取决于与过去试验相比的变化程度。如果计划有进一步的改型，可能要试验到破坏，以了解机体结构进一步发展的潜力。

7.2　某军用运输机机翼盒段

(1) 结构设计

该盒段所用材料为 AS4/3501-6，其设计许用值（不包括环境因子）如表 14.5-7 所示。

表 14.5-7　某军用运输机机翼的设计许用值

项目	设计应变(无损结构)($\mu\varepsilon$)	损伤容限设计应变（$\mu\varepsilon$）
拉伸	6 000	最大谱应变（压缩）3 200
压缩	6 000	剩余强度要求（压缩）4 000
剪切	12 000	

盒段尺寸为 2.44 m × 1.22 m × 0.76 m，设计重点是上蒙皮壁板，因其对损伤容限要求最敏感，它采用 10/80/10（0°/±45°/90°）的软蒙皮，并在蒙皮的桁条位置有 19 层 0°层凸台。这种设计有较高的损伤容限。设计时进行了大量有限元分析，以便：

1) 检验手工计算结果；

2) 给出等应变分布图，以确定损伤部位；

3) 验证试验时载荷分布是否合理；

4) 鉴别危险的应力集中，以排除提前破坏的可能性；

5) 确定应变片位置。

用 NASTRAN 程序考察了 3 种载荷状态：纯弯、纯扭和弯扭复合。前两种状态主要用于检查应变。

(2) 损伤引入和无损检测

用端部直径为 25.4 mm 的冲击头在盒段上引入所有的冲击损伤，这些损伤均在上蒙皮。所有的冲击都成对出现，即 136 J 的冲击附近还带有 27J 的冲击。这类似于金属结构的要求，即假定在一紧固件孔边产生一主裂纹的同时，在相邻孔处还可能有一小裂纹。总共 6 处冲击损伤中有 5 处在桁条凸台边缘处，这是由积木式验证试验中典型结构件（3 筋条与 5 筋条加筋板）试验所证实的最危险的位置。第 6 处 27J 的冲击是在 1 倍寿命试验后引入的，位于前面引入的 136 J 冲击损伤的附近。136 J 冲击损伤凹坑的深度为 0.3～1 mm。

试验过程中采用影像云纹和超声检测设备来监控和测量损伤扩展。影像云纹法主要用于在加载过程中监控损伤是否出现快速扩展。在每一次应变巡检、完成一个加载块(20 000次）的疲劳试验和施加最大峰值载荷后，均用超声脉冲回波法检测损伤的扩展。超声仪器设置了门槛值以鉴别 1/4 厚度和全厚度的损伤周线，这是因为已有试验证实，1/4 厚度处的分层最危险。

(3) 试验方法

该项验证试验的安排和检测只考虑损伤容限验证。机翼盒段的验证试验在室温大气环境下进行，因为已有试验证实，对这种含冲击损伤层压板和加筋板结构，可以不考虑环境影响，故本项试验没有附加环境补偿系数。

整个试验件共贴有 178 个轴向应变片和 108 个应变花，应变测量结果与有限元分析结果相当一致，证实试验施加的载荷是正确的。应变测量还可用于确定损伤区附近载荷重新分布的情况，并用于监控高应变区，以防出现提前破坏。应变巡检施加的载荷大约为设计极限载荷的 30%，测量结果表明，梁切口附近的应变小于分析结果，因此可避免提前破坏。引入损伤前后的应变测量表明，损伤引起的应变重新分布可忽略不计，这一结论与三筋条及五筋条加筋板的试验结果一致，从而可得出结论，对破坏应变可以不计尺寸效应。

简化试验谱为 1 倍寿命含 200 000 次载荷循环，它截除了不会对复合材料产生损伤的小载荷（小于 30% 限制载荷），保留了所有的高载。这些载荷分成 10 个由 20 000 次载荷循环组成的块，另外随机施加 6 次 1 倍寿命出现次数小于 10 次的载荷，其中最大是 1 倍寿命出现 1 次的载荷（80% 限制载荷，对应的最大应变为 3 200$\mu\varepsilon$），剩余强度要求是限制

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

载荷（对应的最大应变为 4 000$\mu\varepsilon$）。

盒段成功地经受了2倍寿命疲劳试验，然后静力加载至破坏，剩余强度试验加载方法及检测内容见图 14.5-6。在加载到使用载荷的 65% 以前分级进行应变测量（10%，20%，30%，40%，50%，65%），然后连续加载到破坏，破坏处的最大应变达到 4 200$\mu\varepsilon$ 超过了剩余强度要求（4 000$\mu\varepsilon$），破坏部位为 No.5，即由 136 J 冲击引起的损伤处，分析表明，破坏是由冲击损伤引起的。

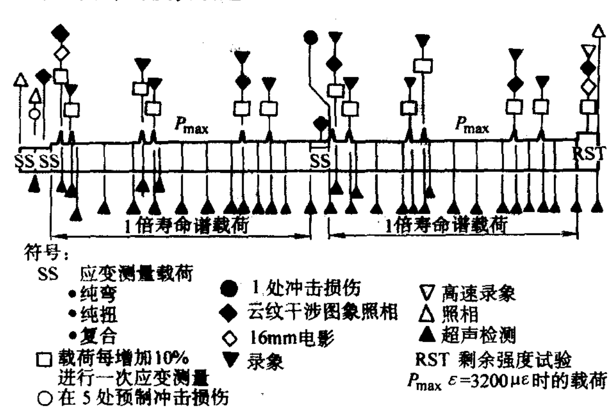


图 14.5-6 机翼盒段的试验与检测程序

7.3 某歼击机复合材料机翼的验证

1986～1995 年国内进行了某歼击机带整体油箱复合材料机翼的发展研究，复合材料主要用于机翼主受力盒和气动弹性敏感的外翼区等部位，占机翼受力盒表面积的 70%。当时对积木式方法的认识尚不十分明确，但也进行了许多相应的验证试验，各种复合材料试件多达 1 000 多公斤，其中性能试样 7 000 多个，加筋板 200 多块，大、小油箱盒段 30 多个。下面重点给出部件级的试验验证情况，供参考。

1) 首先进行了单独机翼和加挂副油箱状态下的地面共振试验。

2) 进行限制载荷下即 67% 设计极限载荷下的静强度试验，刚度上结构无永久变形。

3) 整体油箱充压状态下先进行了 2 倍寿命期的疲劳试验。

4) 先后引进 4 处 8 J 能级和两处 15 J 能级的人工损伤，分别模拟使用中易出现的损伤和目视勉强可见损伤。

5) 又进行两倍寿命期的疲劳试验，验证损伤扩展情况。上述 4 倍寿命期的共 12 000 飞行小时的耐久性/损伤容限试验后，损伤并无明显扩展，证实了“损伤无扩展法”的可行性。

6) 接着进行了 105% 设计极限载荷下的静力试验，机翼仍未破坏。

7) 再进行了 2 倍加重谱的损伤扩展试验，损伤仍无明显扩展。

8) 在油箱区接近机翼主梁处引入 136 J 能级的冲击损伤，再作某些谱载荷下的破损安全和剩余强度承载能力试验，机翼仍未破坏。

该机翼经上述一系列的验证试验，经受了严格的考核，损伤无明显扩展，初步证明结构设计、应力分析和加工制造均是成功的，从而增强了对复合材料结构应用的信心。该机翼现已飞行使用超过十年，尚无任何问题发生。

8 静强度验证试验提前破坏的实例

复合材料结构一般通过静强度验证试验来暴露结构设计中的薄弱环节。由于设计中未预见到的问题，而在静强度验证试验出现提前破坏的例子很多，为了使设计人员从中吸取教训，本节列出了文献中提及的若干例子。

8.1 L－1011 垂直安定面的验证

这是 NASA 飞机能效（ACEE）计划的一部分。设计要求在弯曲载荷作用下，对垂直安定面进行 106% 设计载荷试验，但试验加载至 98% 的设计极限载荷时发生破坏。破坏方式为沿前梁蒙皮与梁的完全分离，并导致翼肋结构严重的内部损伤。研究表明，破坏由二次载荷引起，这一载荷可能主要由前梁界面附近蒙皮的局部屈曲导致的。虽然设计时允许在超过限制载荷后出现屈曲，但屈曲引起的二次载荷对结构完整性的影响并未预计到。这时层间的拉力引起了翼梁顶端的分层，并导致了翼梁沿一排紧固件的完全分离，如图 14.5-7 所示。

8.2 机翼扭力盒破坏分析

图 14.5-8 是带有翼梁/蒙皮共固化接头的机翼扭力盒，它允许蒙皮在达到设计极限载荷之前发生屈曲。蒙皮的后屈曲引起了垂直于层压板的面外拉伸及压缩载荷，并在翼梁中引起了弯曲载荷。后屈曲大小由蒙皮、蒙皮/翼梁界面及翼梁的强度加以限制。图中还给出了它可能的几种破坏模式。如果因弯曲载荷使得层压板局部外表面纤维受载超过其压缩强度，或层压板受载超过其层间剪切强度，那么蒙皮发生破坏。如果共固化接头处产生分层，或者横向载荷超过紧固件/层压板组合件的拉脱强度、梁帽强度或凸缘的横向剪切强度，那么蒙皮/翼梁的连接处发生破坏。此外，如果翼梁突缘/腹板过渡区域的承载超过其层间剪切强度或垂直于层压面的拉伸强度时，该过渡区发生破坏。最后，如果翼梁腹板的强度不足以抵抗由蒙皮屈曲及整个安定面的弯曲引起的载荷时，翼梁腹板就会发生破坏。

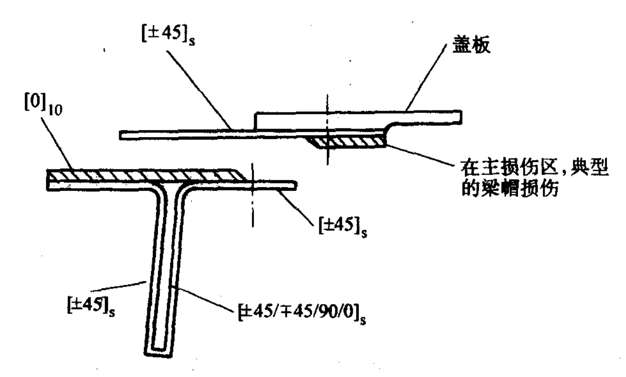


图 14.5-7 L－1011 垂直安定面静力试验中前梁帽破坏

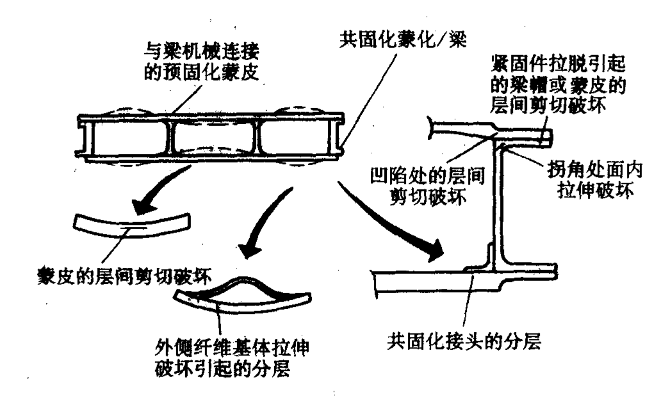


图 14.5-8 机翼扭力盒破坏示意图

编写：沈 真（中国飞机强度研究所）

第6章 结构设计与强度、刚度分析

1 复合材料结构设计概念

为了减轻结构重量及满足装载要求，飞机机体大都设计成为一种由若干个平（曲）面薄壁结构组成的空间薄壁结构。传统的金属飞机机体就是由蒙皮、梁、桁条、肋（框）等众多薄壁零组件，通过大量紧固件机械连接而成的空间薄壁结构。

纤维复合材料是人们按照需要创造出来的一类人工结构材料，其主要优点是沿纤维方向具有很高的比强度和比刚度，为减轻结构重量提供了很大的潜力。其成形方法也与金属材料截然不同。由于平面薄壁件主要承受面内载荷，所以纤维复合材料在机体结构上大多以层压板和层压结构的形式出现。层压复合材料虽具有比强度大、比刚度高、性能可设计、易于成形等优点，但也存在着层间强度低、开孔处应力集中严重、与铝合金会产生电化学腐蚀等缺点。所以设计人员在使用复合材料进行结构设计时，不要囿于传统的构造方法，而应力求扬长避短；在设计概念上应与传统金属结构的有所不同，在设计概念上应努力创新，设计出更加合理的结构形式。

本节侧重于介绍复合材料结构设计中的共性问题，即对复合材料结构具有指导作用的一些设计概念。还介绍了若干设计构想以供参考。

1.1 “纤维取向”设计概念

在复合材料结构中纤维是主要的承载材料，所以它应被合理地使用以避免纤维中断和端接。“纤维取向”设计概念的目标是力求最大限度地利用纤维复合材料的方向性以及保持结构中传力路径的连续性。可以通过下述一些途径来实现这个设计概念。

（1）合理利用纤维的方向性

在结构设计时应注意保持纤维及其承载路径的连续性而应在拼接处末端断开。利用这种思想的设计实例为：

① 承受面内载荷的层压板应设计有一定层数的0°、90°、±45°铺层；

② 在梁、墙、肋、框等层压构件的设计时要注意应保留足够数量的腹板铺层，将其延续成为缘条的铺层，来使腹板承受的剪力转化为缘条轴力的传力路径保持连续性。

（2）合理布置载荷参与区的传力元件

解决载荷参与问题的通常设计措施是布置相应的传力元件将轴向力转化为剪切力或是将分散的轴向力聚集为集中的轴向力，反之亦可。因此，结构中将要出现一个传力参与区。一般来说传力参与区将使结构增重。由于力学特性的差异，复合材料结构的传力参与区要大于金属结构。

一种设计构想是将一个层压板的全部或部分纤维聚集成为一个或几个承力接头以集中传力，如图14.6-1和图14.6-2所示。

图14.6-3示出另一种设计构想，它是通过纤维盘或纤维扇形件把安装在加强隔板的起落架枢轴颈的集中载荷分散到隔板上。由图中视图A可以看到加强筋的末端纤维缠绕在加强管的纤维上，从而保证了传力的连续性。纤维盘或纤维扇形件由于其纤维都是围绕加载孔缠绕成形，所以具有良好的载荷扩散特性。

（3）元件相交处的纤维应尽量连续和平直

飞机结构中经常发生两个结构元件相交的情况，例如长

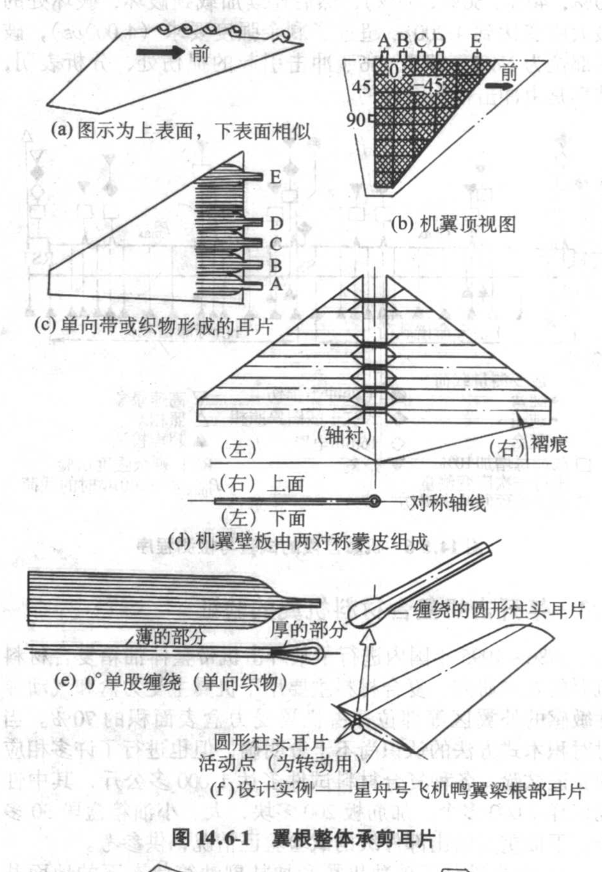


图 14.6-1 翼根整体承剪耳片

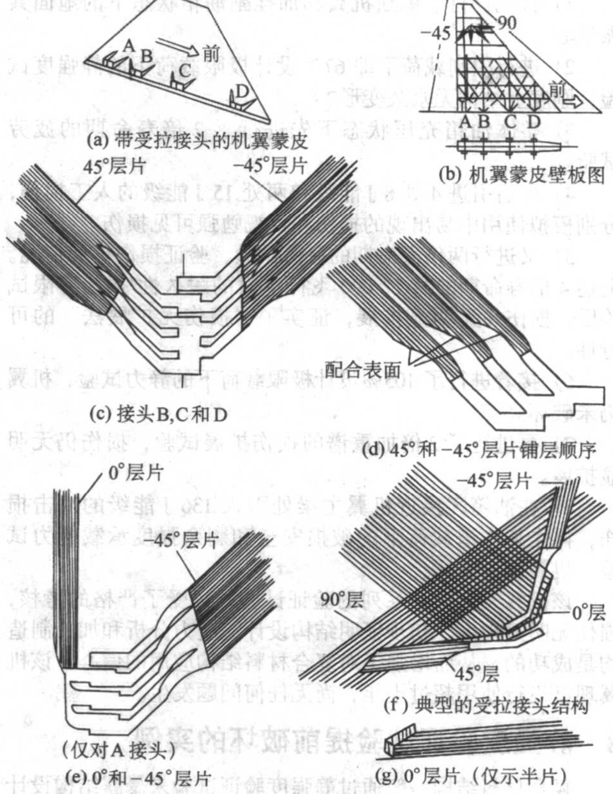


图 14.6-2 翼根整体承拉接头

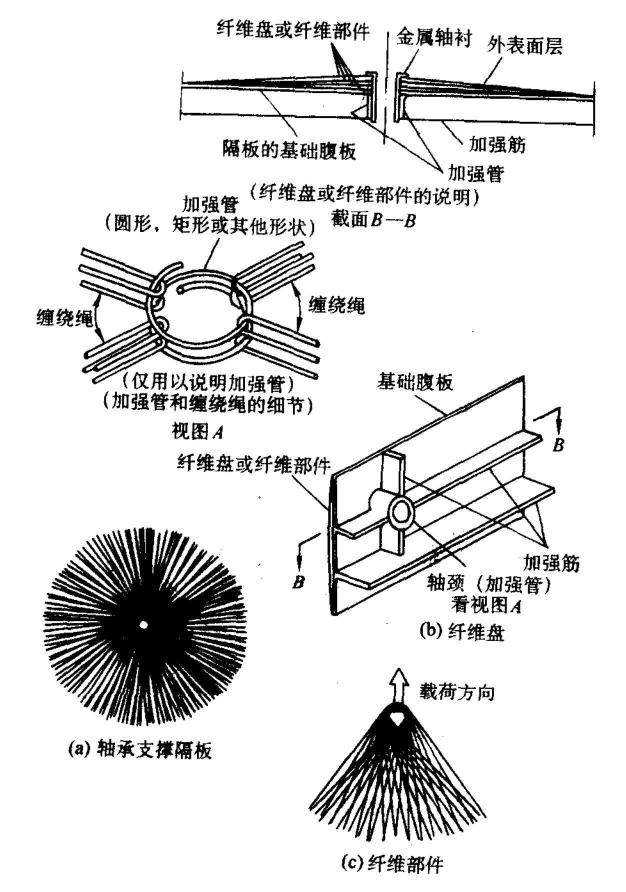


图 14.6-3　扩散集中载荷的设计示例

桁与肋缘交叉。在金属结构中通常是将肋缘开孔以利长桁通过，或是将长桁在肋缘处断开再通过角片连接，不论何种办法都将削弱元件的强度或刚度，还可能增加重量。采用复合材料有可能避免或改善上述情况，例如采用复合材料网格结构。在网格交叉处不同方向的纤维可以相互交叠而不必断开，从而保持了纤维的连续和平直。图 14.6-4 中的直网格和图 14.6-5 的均匀网格（斜网格），都是用截面为方形的横向和纵向材料形成的网格结构来增加面板的强度和刚度。

对于圆柱和圆锥形壳体来讲，采用网格结构更是一种高效率结构，因其能进一步增大壳体的承载能力和提高结构的使用效率。因具有整体稳定性好、结构生存力强和结构效率

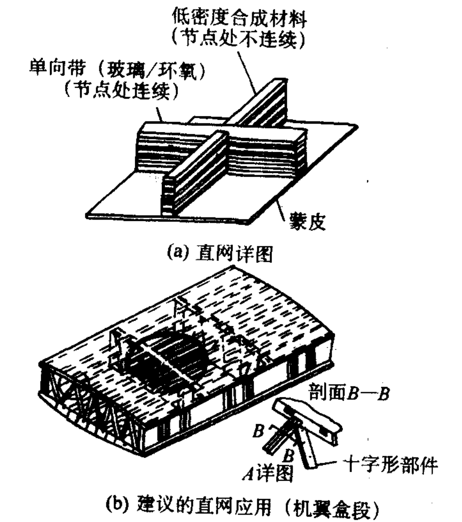


图 14.6-4　直网格结构

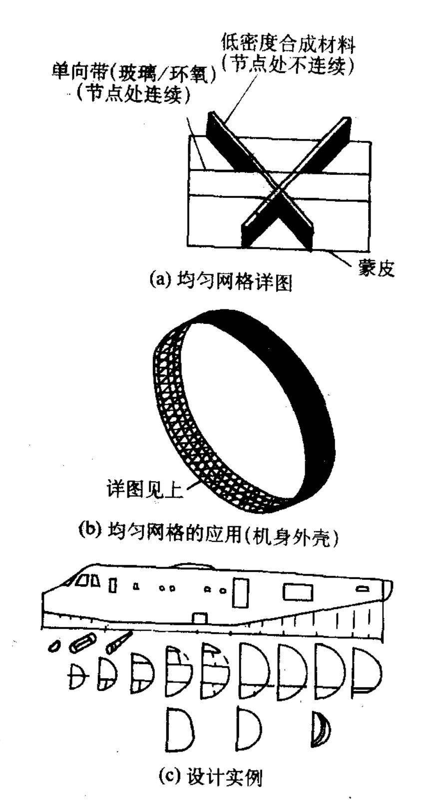


图 14.6-5　均匀网格（斜网格）结构

高等优点，斜网格结构通常都设计成三角形网格结构。我国研制的某型飞行器的壳体即采用了三角形网格结构。

（4）巧妙利用纤维缠绕技术

在结构细节设计中应巧妙地利用纤维缠绕技术来形成直接的传力路径，以改善局部受载状况。图 14.6-1e 和图 14.6-1f 所示是一种典型缠绕设计，它把纤维绕在一个预先固定的金属衬套上形成圆形柱头耳片以传递集中载荷。图 14.6-3 中示出了另外两种缠绕设计，一种用以解决轴颈与加强筋的传力连续问题，另一种则是解决集中载荷的分散问题。图 14.6-6 示出一种更为复杂的缠绕设计，它给出了如何通过纤维束的缠绕，使网格加筋板中各加筋条的相交处保持传力连续性的方法。

1.2　“整体化”设计概念

设计整体件来取代由若干个零件组装成的装配件是减轻结构重量、降低生产成本的一个有效途径。金属结构由于机械加工技术的限制或生产成本的要求，在这方面受到了很多的制约。而复合材料具有易于成形的优点，可以采用共固化、共胶接、树脂传递模塑（RTM）、织物预成形、缝合、z-pin 等工艺方法制造出比较复杂的整体件，如整体加筋壁板、整体网格结构、整体盒段件等。如果需要还可以制造出更大型的整体部件如机身段和更加复杂的翼/身融合体。

“整体化”设计概念目标是力求充分利用复合材料的加工特点和不断创新的工艺方法，提高复合材料结构的整体化程度。可以通过下述一些途径来实现这个设计概念。

（1）广泛采用共固化或共胶接的组合件

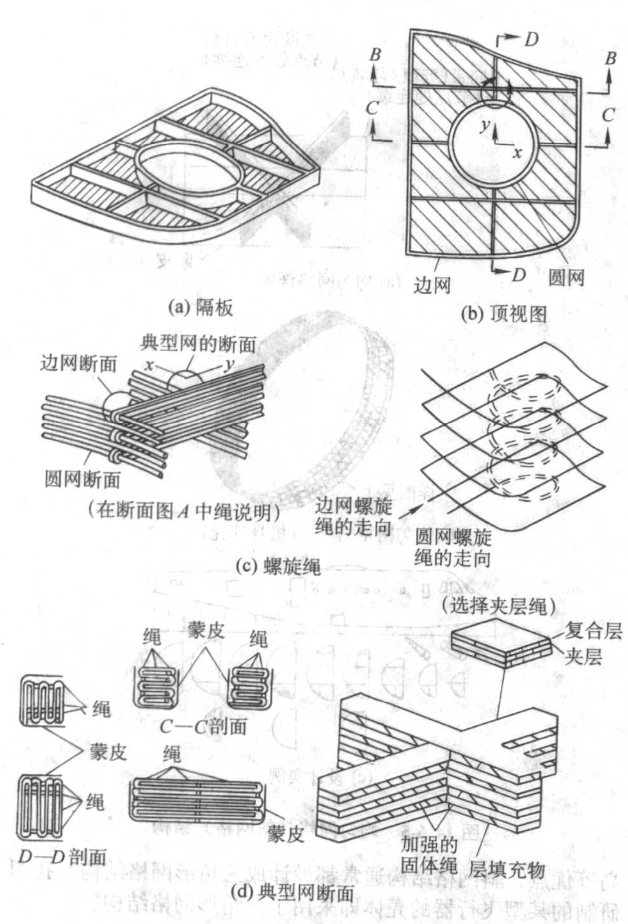
翼面结构的整体加筋壁板是应用最广泛的一种整体组合件。图 14.6-7 和图 14.6-8 示出了两个应用实例。

在图 14.6-3a 和图 14.6-6a 中示出了另一种类型的整体加筋板。

（2）采用缠绕技术制造整体件

纤维缠绕成形是一种先进的工艺方法，能充分发挥连续

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET



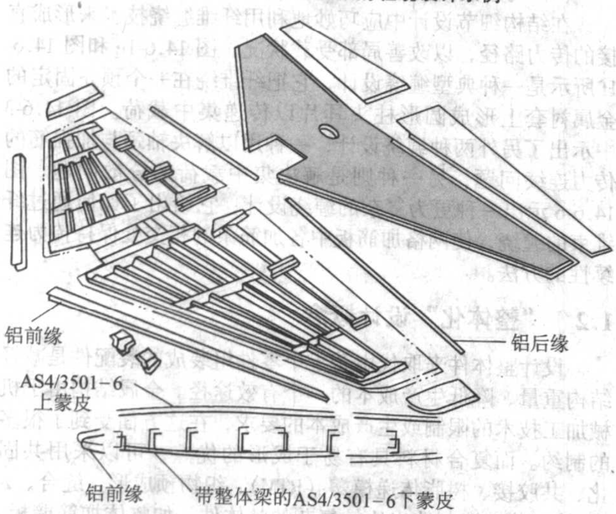


图 14.6-6 网格加筋壁板的缠绕设计示例

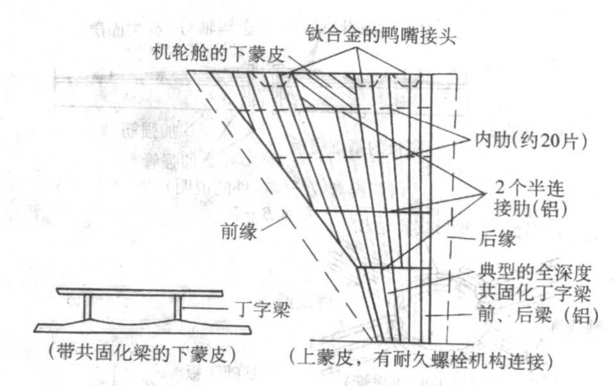


图 14.6-8 机翼中的整体加筋壁板（欧洲战斗机（EFA）机翼）

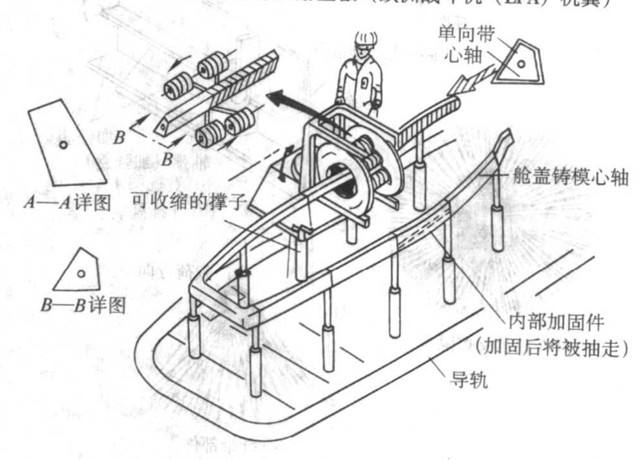


图 14.6-9 用自动绕带工艺制造的座舱盖框架

图 14.6-7 多梁结构中的整体加筋壁板（AV-8B 平尾）

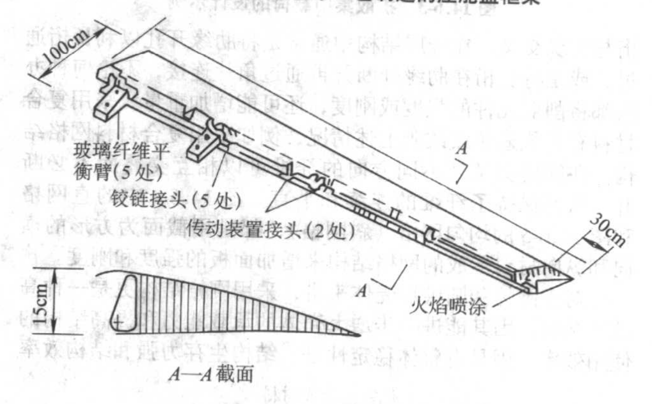


图 14.6-10 波音 767 复合材料外侧副翼

作业的特点，也可以充分利用纤维的承载能力。火箭壳体大都采用这种成形工艺，随着缠绕技术的不断发展，已逐步扩大到某些机体结构。已有用缠绕法制造飞机机身的例子，如全复合材料小型飞机"星舟号"（Starship）的原型机机身。很多直升机旋翼也采用纤维缠绕成形工艺。图 14.6-9 示出用缠绕工艺制造座舱盖框架的例子。

（3）采用全高度蜂窝夹层结构

在翼面的前缘或后缘采用全高度蜂窝夹层结构可以减少零件及紧固件数量，亦可减轻结构重量或增加结构刚度。

波音 767 飞机的外侧副翼采用了全高度蜂窝结构，如图 14.6-10 所示。

图 14.6-11 示出了 BAe146 飞机的方向舵后缘由铝结构改为复合材料全高度蜂窝夹层结构的情况。

（4）采用预成形织物和 RTM 工艺制造整体件

这种设计技术已被应用于制造飞机的机头雷达罩等。

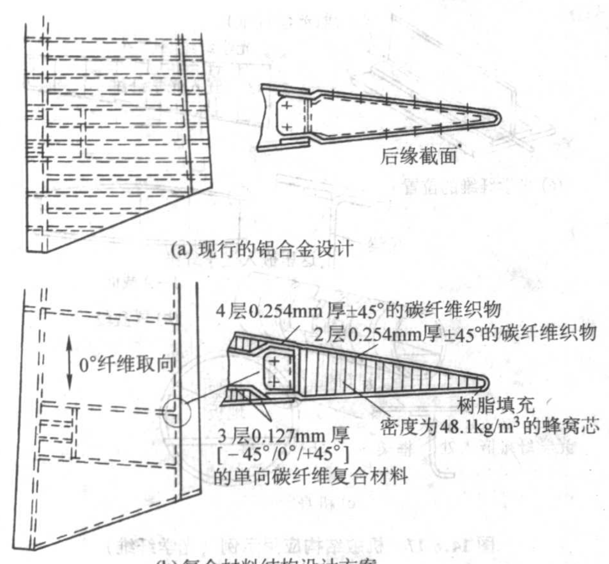
（5）研制翼/身融合整体件

为了在关键性主要结构上充分利用复合材料的优点来进一步改善结构的受力特性，显著地降低结构重量，开展了翼/身融合整体构件的研制，如图 14.6-12 所示。

（6）采用三维编织复合材料结构

这里是一些三维编织预成形件的示例，如图 14.6-13 所示。

还需指出，在设计整体件时必须同时考虑整体件中各元件间的传力问题。所以"纤维取向"和"整体化"这两个设计概念是密切联系的，在结构设计时应予以综合考虑。前文中所给出的一些示例都是综合运用这两个设计概念的设计实例和构想。



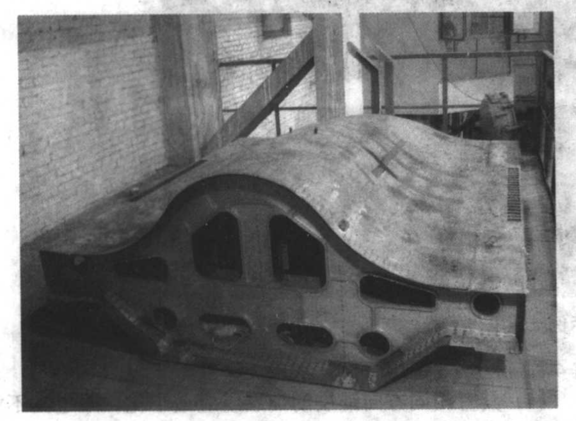


图 14.6-11　BAe146 飞机方向舵

图 14.6-12　翼/身融合体实物

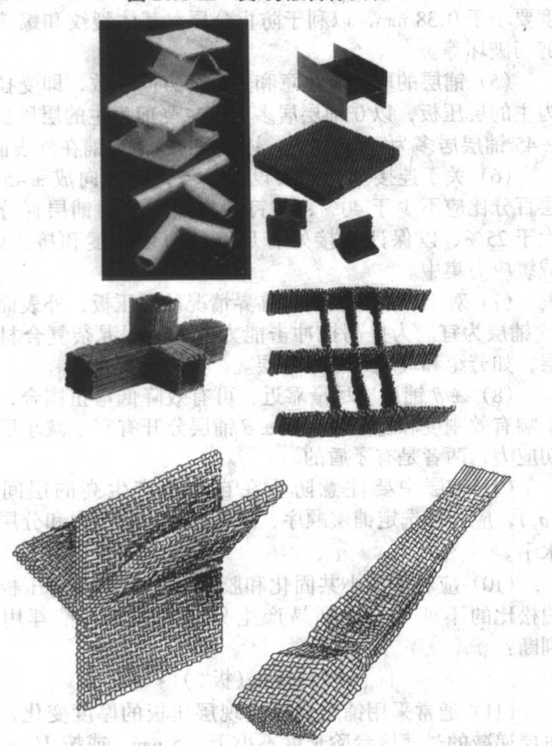


图 14.6-13　三维编织件示例

1.3　其他新型结构设计概念

（1）整体预应力加筋壁板设计简介

受土木工程中预应力钢筋混凝土结构的启迪，在某些复合材料结构中也可采用预应力结构。例如可以在整体加筋壁板的筋条处嵌入加有预拉力的高拉伸强度纤维束，从而进一步提高结构的承载能力，如图 14.6-14 所示。

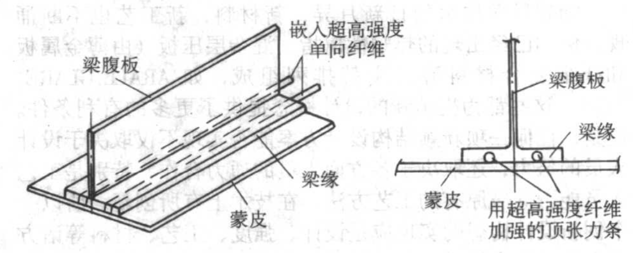


图 14.6-14　整体预应力加筋壁板

（2）波纹板结构

波纹板的抗屈曲性能好，使用在承受轴压载荷或剪切载荷的部位可望减轻结构重量，特别适用于多梁结构的梁腹板设计中。因多梁结构的梁腹板一般很薄，采用波纹板可提高其抗屈曲性能从而减轻腹板重量。图 14.6-15 示出 AV-8B 飞机带有正弦形波纹腹板的机翼大梁。我国某型卫星也采用了由梯形波纹曲板组成的复合材料主承力筒如图 14.6-16 所示。

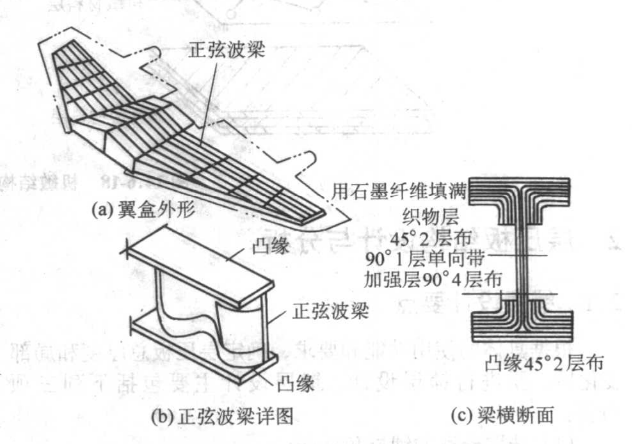


图 14.6-15　带有正弦形波纹腹板的翼梁

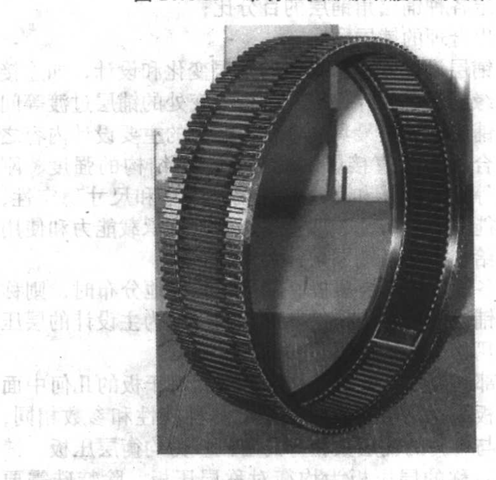


图 14.6-16　复合材料梯形波纹受力筒

（3）机敏结构设计简介

在复合材料结构中嵌入机敏材料（如压电敏感元件，光导纤维等），使得结构不仅作为一个承力件而且也作为一个

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

功能件。机敏结构的设计实例为：

① 在飞机的天线系统支承板中嵌入相应的电子敏感元件，可使该支承既是一个承力构件又是电子功能件。

② 在飞机结构件中埋入压电或光纤敏感元件阵列用于监控结构，可预报使用期间结构内的损伤状况。

图 14.6-17 和图 14.6-18 为机敏结构的应用示例。

(4) 总结

随着科学技术的日新月异，新材料，新工艺也不断涌现，例如已经出现的热塑性树指、混杂层压板（由薄金属板和纤维复合材料薄层交替排列组成，如 ARALL.GLARE，TiGr），这些都为提出新的设计概念提供了更多的有利条件。但是，任何一项新颖结构设计方案能否实现不仅取决于设计人员的努力，还取决于各方面人员的通力合作，特别是工艺人员能否突破原有的工艺方法，在技术上有所创新。所以一个创新设计构想的实现应是设计、强度、工艺、材料等诸方面人员的技术结晶。

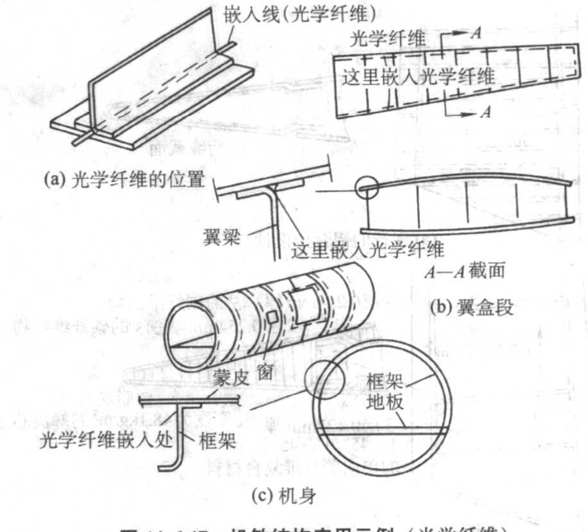


图 14.6-17 机敏结构应用示例（光学纤维）

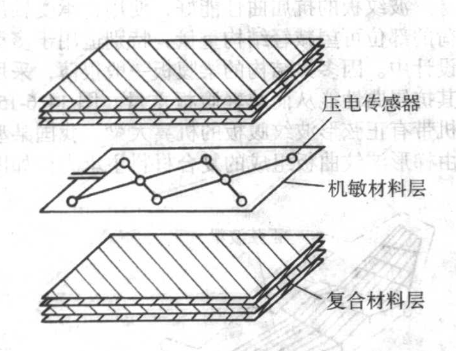


图 14.6-18 机敏结构应用示例（压电传感器）

2 层压板结构设计与分析

2.1 铺层设计要点

根据具体的使用功能和要求，确定层压板总厚度和局部变化后，要进行铺层设计。铺层设计主要包括下列三项内容：

(1) 选取合适的铺层角；

(2) 确定各种铺层角铺层的百分比；

(3) 给出合理的铺层顺序。

此外，铺层设计还包括局部的铺层变化和设计，如连接区及开口边缘的铺层设计，以及结构突变处的铺层过渡等问题。应该说铺层设计是最具复合材料特色的主要设计内容之一，设计的合理与否直接影响到复合材料结构的强度、刚度、稳定性等重要性能和分层、损伤、破坏和尺寸稳定性，以及工艺性能等重要特性，即直接影响到其承载能力和使用功能。下面给出层压板铺层设计要点：

(1) 当各铺层角沿层压板厚度均匀相等地分布时，则称此层压板的铺层顺序为均一的。对于按强度为主设计的层压板，推荐采用均一的铺层顺序。

(2) 全部铺层及其各种特性和参数相对于板的几何中面对称的层压板为对称层压板。铺层的各种特性和参数相同，铺层角 +（与 −）的铺层数相等的层压板为均衡层压板。铺层既均衡又对称的层压板为均衡对称层压板。除特殊需要外，层压板应设计成均衡对称层压板，以防止各种耦合引起的翘曲。无法满足时，非均衡、非对称的铺层应尽量靠近板的中面。

(3) 铺层角的选择以 4 个方向为主，即 0°、90°和 ± 45°，这 4 种铺层角的铺层百分比都应大于或等于 10%。

(4) 具有相同方向铺层的铺层组应最小化，限定其不能超过 4 层，厚度小于 0.8 mm；垂直于自由边的铺层组的厚度要小于 0.38 mm，以利于防止分层、基体裂纹和螺接时的剪切破坏等。

(5) 铺层的取向应注意和主载荷方向一致，即受拉、压为主的层压板，以 0°铺层居多为宜，受剪为主的层压板，以 ± 45°铺层居多为宜。且传递主载荷的层不宜铺在外表面。

(6) 关于连接区的铺层设计，与钉载方向成 ± 45°的铺层百分比应不少于 40%，与钉载方向一致的铺层百分比应大于 25%，以保证连接处有足够的剪切强度和挤压强度，减缓应力集中。

(7) 对于以局部屈曲为临界情况的层压板，外表面以 ± 45°铺层为宜。为提高抗冲击能力，可采用混杂复合材料铺层，如芳纶和玻璃纤维等铺层。

(8) $\pm\theta$ 铺层应尽量靠近，可有效降低弯扭耦合，以免影响有效刚度和稳定性，但 $\pm\theta$ 铺层分开有利于减小层间剪切应力，两者是有矛盾的。

(9) 铺层中要注意防止在自由边产生高的层间应力（σ_z），应合理选定铺层顺序，降低自由边的应力和分层应变水平。

(10) 应尽量减小共固化和胶接在一起的两层压板之间泊松比的不匹配，否则易产生分层和脱粘，推荐用下式判断：

$$|\nu_{xy}(\text{板}1) - \nu_{xy}(\text{板}2)| < 0.1$$

(11) 通常采用铺层递减实现层压板的厚度变化，要求每层递减的过渡区台阶长度不小于 2.5 mm，或按 $l/t > 10$ 的要求实现铺层递减，见图 14.6-19。一般，同时递减的铺层

数不多于两层，蒙皮在梁、框、肋等的凸缘宽度方向上不允许铺层递减。同时规定层压板的外表面应有一个连续铺层，以防止铺层剥离。

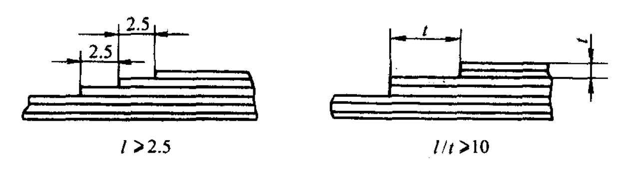


图 14.6-19 铺层递减要求

(12) 关于铺层拼接，允许在平行于载荷方向拼接，不允许在垂直于载荷方向拼接。拼接间隙应小于 2 mm，不允许搭接。拼接层至少应由 4 个其他层隔开，没有 4 层时，至少要交错 15 mm 进行拼接，以减少薄弱环节。

上述层压板铺层设计要点，在实际设计中有时难于全部满足，有些甚至相互矛盾，要注意抓住主要矛盾，满足主要的承载和使用功能要求。

2.2 层压板刚度特性分析

层压板的刚度不仅仅取决于其厚度，还与组成它的各单层的刚度和铺层顺序有关。一般按经典层压板理论计算层压板的刚度。

(1) 单层的正轴刚度与偏轴刚度

单层的正轴刚度（又称正轴模量）指单层沿纤维方向 (1) 的刚度，单层的正轴应力－应变关系的矩阵表达式：

$$\begin{Bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \gamma_{12} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{E_1} & -\frac{\nu_2}{E_2} & 0 \\ -\frac{\nu_1}{E_1} & \frac{1}{E_2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{G_{12}} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \tau_{12} \end{Bmatrix} \tag{14.6-1}$$

式中，ε_1、ε_2、γ_{12} 为正轴应变；σ_1、σ_2、τ_{12} 为正轴应力；E_1、E_2、ν_1、G_{12} 为 4 个独立的刚度系数：$\frac{\nu_1}{E_1}=\frac{\nu_2}{E_2}$。

若采用单层正轴刚度矩阵表达，可写为

$$\begin{Bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \tau_{12} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} Q_{11} & Q_{12} & 0 \\ Q_{21} & Q_{22} & 0 \\ 0 & 0 & Q_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \gamma_{12} \end{Bmatrix} \tag{14.6-2}$$

式中，Q_{11}、Q_{22}、Q_{12}、Q_{21}、Q_{66} 为单层的正轴刚度系数：

$$Q_{11}=mE_1$$
$$Q_{22}=mE_2$$
$$Q_{12}=Q_{21}=m\nu E_1=m\nu_1 E_2 \quad 即\ \nu_1/\nu_2=E_1/E_2$$
$$m=1/(1-\nu_1\nu_2)$$
$$Q_{66}=G_{12}$$
$$Q_{16}=Q_{26}=Q_{61}=Q_{62}=0$$

单层的偏轴刚度（又称偏轴模量）指单层沿与纤维方向成 θ 角方向的刚度，θ 角偏轴层的偏轴刚度矩阵表达式为

$$[\overline{Q}] = \begin{bmatrix} \overline{Q}_{11} & \overline{Q}_{12} & \overline{Q}_{16} \\ \overline{Q}_{21} & \overline{Q}_{22} & \overline{Q}_{26} \\ \overline{Q}_{61} & \overline{Q}_{62} & \overline{Q}_{66} \end{bmatrix} \tag{14.6-3}$$

式中，$\overline{Q}_{11}$、$\overline{Q}_{12}$、$\overline{Q}_{22}$、$\overline{Q}_{16}$、$\overline{Q}_{26}$、$\overline{Q}_{66}$ 为单层的偏轴刚度系数，$[\overline{Q}]$ 为对称矩阵，故偏轴刚度系数 $\overline{Q}_{12}=\overline{Q}_{21}$；$\overline{Q}_{16}=\overline{Q}_{61}$；$\overline{Q}_{26}=\overline{Q}_{62}$。

偏轴刚度系数与正轴刚度系数间的转换关系可用偏轴角 θ 的三角函数表示，列表如下：

刚度系数	Q_{11}	Q_{22}	Q_{12}	Q_{66}
$\overline{Q}_{11}$	m^4	n^4	$2m^2n^2$	$4m^2n^2$
$\overline{Q}_{22}$	n^4	m^4	$2m^2n^2$	$4m^2n^2$
$\overline{Q}_{12}$	m^2n^2	m^2n^2	m^4+n^4	$-4m^2n^2$
$\overline{Q}_{66}$	m^2n^2	m^2n^2	$-2m^2n^2$	$(m^2-n^2)^2$
$\overline{Q}_{16}$	m^3n	$-mn^3$	mn^3-m^3n	$2(mn^3-m^3n)$
$\overline{Q}_{26}$	mn^3	$-m^3n$	m^3n-mn^3	$2(m^3n-mn^3)$

表中，$m=\cos\theta$，$n=\sin\theta$。

说明：① $\overline{Q}_{11}$ 和 $\overline{Q}_{22}$ 互为镜像关系，即 $\overline{Q}_{11}(\theta+90°)=\overline{Q}_{22}(\theta)$。$\overline{Q}_{16}$ 和 $\overline{Q}_{26}$ 互为镜像关系，即 $\overline{Q}_{16}(\theta+90°)=-\overline{Q}_{26}(\theta)$。

② $\overline{Q}_{11}$，$\overline{Q}_{22}$，$\overline{Q}_{12}$，$\overline{Q}_{66}$ 为偶函数，因此与 θ 角的正、负无关。$\overline{Q}_{16}$，$\overline{Q}_{26}$ 为奇函数，故与 θ 角的正、负有关。

③ $\frac{\partial \overline{Q}_{11}}{\partial\theta}=4\overline{Q}_{16}$；$\frac{\partial \overline{Q}_{22}}{\partial\theta}=4\overline{Q}_{26}$。

所以，6 个偏轴刚度系数中同样只有 4 个是独立的。

偏轴刚度系数还可用正轴刚度系数的组合表示，列表如下：

刚度系数	1	U_2	U_3
$\overline{Q}_{11}$	U_1	$\cos2\theta$	$\cos4\theta$
$\overline{Q}_{22}$	U_1	$-\cos2\theta$	$\cos4\theta$
$\overline{Q}_{12}$	U_4		$-\cos4\theta$
$\overline{Q}_{66}$	U_5		$-\cos4\theta$
$\overline{Q}_{16}$		$\frac{1}{2}\sin2\theta$	$\sin4\theta$
$\overline{Q}_{26}$		$\frac{1}{2}\sin2\theta$	$-\sin4\theta$

表中的正轴刚度系数组合：

$$U_1=\frac{1}{8}(3Q_{11}+3Q_{22}+2Q_{12}+4Q_{66})$$

$$U_2=\frac{1}{2}(Q_{11}-Q_{22})$$

$$U_3=\frac{1}{8}(Q_{11}+Q_{22}-2Q_{12}-4Q_{66})$$

$$U_4=\frac{1}{8}(Q_{11}+Q_{22}+6Q_{12}-4Q_{66})$$

$$U_5=\frac{1}{8}(Q_{11}+Q_{22}-2Q_{12}+4Q_{66})=\frac{1}{2}(U_1-U_4)$$

从单层偏轴刚度表达式可以看出，偏轴刚度系数 $\overline{Q}_{ij}$ 为偏轴角 θ 的函数，因此，偏轴角 θ 为单层偏轴刚度的设计变量。同时，一般情况下，即 $\theta\neq0°$ 或 90° 时，单层偏轴耦合刚度系数 $\overline{Q}_{16}$，$\overline{Q}_{26}$ 不为零，即存在拉-剪耦合效应或压-剪耦合效应。如图 14.6-20 所示。

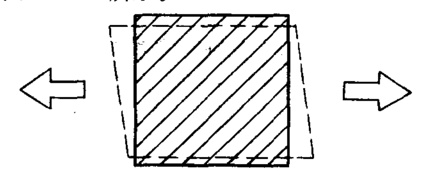


图 14.6-20 单向板偏轴拉伸变形示意图（$\overline{Q}_{16}\neq0$）

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

偏轴角又称铺设角，以铺设角 θ 为设计变量的单层偏轴刚度的可设计性是层压板性能剪裁设计的基础。

(2) 层压板的刚度分析

层压板的刚度分析模型、作用其上的中面合力 $\{N\}$ 和中面合力矩 $\{M\}$ 的正向示图，分别见图14.6-21、图14.6-22和图14.6-23。

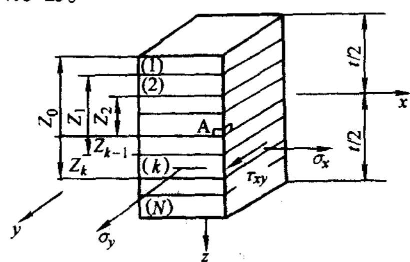


图 14.6-21　层压板刚度分析模型示图

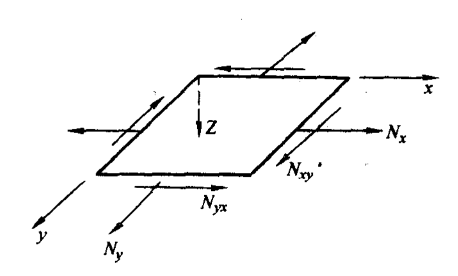


图 14.6-22　层压板上的合力示图

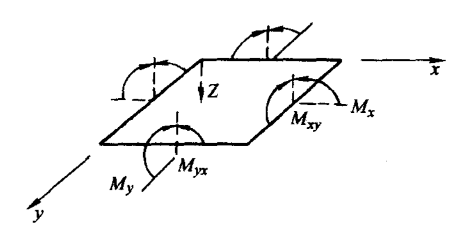


图 14.6-23　层压板上的合力矩示图

分析中假设各单层材料是均匀的，其性能可由单向复合材料的性能试验获得。

根据复合材料经典层压板理论，层压板的物理方程可写为

$$\left\{\frac{N}{M}\right\}=\left[\frac{A \mid B}{B \mid D}\right]\left\{\frac{\varepsilon^0}{k}\right\} \tag{14.6-4}$$

式中，$\{N\}$ 为层压板中面合力列阵；$\{M\}$ 为层压板中面合力矩列阵；$\{\varepsilon^0\}$ 为层压板中面应变列阵；$\{k\}$ 为层压板中面曲率列阵；$[A]$ 为层压板拉伸刚度矩阵（3×3矩阵），其中各拉伸刚度系数按下式计算

$$A_{ij}=\sum_1^N(\overline{Q}_{ij})_k(Z_k-Z_{k-1})=\sum_1^N(\overline{Q}_{ij})_k h_k l \tag{14.6-5}$$

式中，$(\overline{Q}_{ij})_k$ 为第 k 层的偏轴刚度系数；$h_k l$ 为第 k 层的面积；$[B]$ 为层压板耦合刚度矩阵（3×3矩阵），其中各耦合刚度系数按下式计算

$$B_{ij}=\frac{1}{2}\sum_1^N(\overline{Q}_{ij})_k(Z_k^2-Z_{k-1}^2)=\sum_1^N(\overline{Q}_{ij})_k\overline{Z}_k h_k l \tag{14.6-6}$$

式中，$\overline{Z}_k h_k l$ 为第 k 层对中面的静矩。$[D]$ 为层压板弯扭刚度矩阵（3×3矩阵）。其中各弯扭刚度系数按下式计算

$$D_{ij}=\frac{1}{2}\sum_1^N(\overline{Q}_{ij})_k(Z_k^3-Z_{k-1}^3)=\sum_1^N(\overline{Q}_{ij})_k\left(\frac{h_k^3}{12}+\overline{Z}_k h_k l\right) \tag{14.6-7}$$

式中，$\left(\frac{h_k^3}{12}+\overline{Z}_k h_k l\right)$ 为第 k 层对中面的惯性矩。

层压板横截面上的应变 $\{\varepsilon\}_z$ 写为

$$\{\varepsilon\}_z=\{\varepsilon^0\}+Z\{k\}\qquad\left(-\frac{t}{2}\leqslant Z\leqslant\frac{t}{2}\right) \tag{14.6-8}$$

可见，横截面上应变是连续、线性变化的。

第 k 层的应变为

$$\{\varepsilon\}_k=\{\varepsilon^0\}+Z\{k\}\quad(Z_{k-1}\leqslant Z\leqslant Z_k) \tag{14.6-9}$$

各单层的应力与各单层的应变和刚度有关，第 k 层的应力 $\{\sigma\}_k$ 可写为

$$\{\sigma\}_k=[\overline{Q}]_k\{\varepsilon\}_k=[\overline{Q}]_k\{\varepsilon^0\}+[\overline{Q}]_k Z\{k\}\quad(Z_{k-1}\leqslant Z\leqslant Z_k) \tag{14.6-10}$$

可见横截面上的应力是不连续的。

分析层压板的刚度矩阵 $[A]$，$[B]$ 和 $[D]$ 可以得出：

① 选择层压板各单层铺设角、铺层百分比，铺层顺序可以获得所需的层压板刚度和强度性能，恰似量体裁衣，故称剪裁设计。

② 耦合现象是层压板所特有的，正是飞机翼面气动弹性剪裁设计的基础。

层压板刚度设计分析一般从 $[A]$ 矩阵开始，通过调参（铺层顺序、铺设角、移轴等）得到 $[D]$ 和 $[B]$ 矩阵。

采用对称铺层顺序，各层材料和层厚相同时，则 $[B]=0$，但，有面内拉-剪耦合（$A_{16}\neq0$，$A_{26}\neq0$）和弯扭耦合（$D_{16}\neq0$，$D_{26}\neq0$）。

若采用非对称铺层，各层材料和层厚相同时，则 $[B]\neq0$，此时，层压板还会出现面内拉伸、剪切与面外弯曲、扭转之间的耦合。

若采用对称均衡铺层，如 $[+\alpha/-\alpha]_s$ 或 $[\pm\alpha]_{ns}$，$[0/90/\pm\alpha]_s$，各层材料和层厚相同时，对称铺层使 $[B]=0$，同时，均衡铺层使 $A_{16}=A_{26}=0$。而 D_{16} 和 D_{26} 的数值与铺层层数有关，层数愈多，交叉耦合效应愈小，当层数大于或等于12层时，D_{16} 和 D_{26} 近似等于零。这种层压板无面内拉-剪耦合又无面外弯-扭耦合，并且可获得较大的面内剪切刚度和面外扭转刚度。因此，结构设计中，通常采用对称均衡铺层方式。

采用非对称铺层或对称非均衡铺层层压板的目的，在于利用复合材料独特的耦合变形特点，为复合材料结构设计带来新的设计自由度（如满足气动剪裁的要求）。

(3) 典型层压板的刚度特性

典型层压板的刚度特性是层压板刚度性能可设计性的最好说明。下面列举几类常用典型层压板的刚度特性，供参考。

1) 准各向同性层压板的刚度特性　如：铺层为 $[0/\pm45/90]$、$[0/\pm60]$ 的层压板为准各向同性层压板，其面内刚度矩阵 $[A]$ 中，刚度系数 A_{11}、A_{22}、A_{12} 和 A_{66} 间存在以下关系

$$A_{11}=A_{22}=U_1 t;\quad A_{12}=U_4 t$$

$$A_{66}=U_5 t=\frac{1}{2}(U_1-U_2)t=\frac{1}{2}(A_{11}-A_{12})$$

式中，U_1、U_2、U_4、U_5 为材料正轴刚度系数组合；t 为层压板厚度。

公式表明，4个面内刚度系数 A_{11}、A_{22}、A_{12}、A_{66} 中，只有两个是独立的。这和各向同性材料中与刚度相关的 E，G，ν，$G=\frac{E}{2(1+\nu)}$，只有两个是独立的相同，故称

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

[0/±45/90]、[0/±60] 的层压板为准各向同性层压板。

[A] 矩阵中的刚度系数与铺层顺序是否对称和均衡无关，而 [B] 矩阵和 [D] 矩阵中的刚度系数要由具体铺层情况而定。准各向同性层压板刚度矩阵形式如下：

$$\left[\begin{array}{ccc|c} A_{11} & A_{12} & 0 & \\ A_{12} & A_{11} & 0 & [B] \\ 0 & 0 & \frac{1}{2}(A_{11}-A_{12}) & \\ \hline & [B] & & [D] \end{array}\right]$$

2）对称正交层压板的刚度特性　由 0°和 90°两种铺层构成的对称层压板为对称正交层压板，如$[0/90]_s$，$[0_2/90]_s$ 等。

这种层压板的特点是每一单层（0°层或 90°层）的偏轴刚度均无拉－剪耦合效应，即$(\overline{Q}_{16})_k=(\overline{Q}_{26})_k=0$。据此，可推导出正交层压板的面内刚度交叉项 $A_{16}=A_{26}=0$ 和弯扭刚度交叉项 $D_{16}=D_{26}=0$。又由于铺层对称，$[B]=0$。

对称正交层压板的变形情况见图 14.6-24（Ⅰ）。由于没有斜交铺层，对称正交层压板的面内剪切刚度和面外扭转刚度很小，仅适合承受面内的双向载荷。

对称正交层压板刚度矩阵形式如下。

$$\left[\begin{array}{ccc|ccc} A_{11} & A_{12} & 0 & & & \\ A_{12} & A_{22} & 0 & & 0 & \\ 0 & 0 & A_{66} & & & \\ \hline & & & D_{11} & D_{12} & 0 \\ & 0 & & D_{12} & D_{22} & 0 \\ & & & 0 & 0 & D_{66} \end{array}\right]$$

3）对称均衡层压板的刚度特性　铺层为 $[\pm\alpha]_s$ 组合的层压板为对称均衡层压板。

根据 $+\alpha$ 单层与 $-\alpha$ 单层存在$\overline{Q}_{16}(\alpha)=-\overline{Q}_{16}(-\alpha)$，$\overline{Q}_{26}(\alpha)=-\overline{Q}_{26}(-\alpha)$，$+\alpha$ 单层数目等于 $-\alpha$ 单层数目，则$A_{16}=A_{26}=0$，呈现面内正交异性特征。

由于对称铺层，则 $[B]=0$。

由于 $[D]$ 矩阵各刚度系数 D_{ij} 与铺层顺序有关。一般情况下，$D_{16}\neq0$，$D_{26}\neq0$。只有当层压板的层数较多（如大于等于 12 层）时，D_{16} 和 D_{26} 才可减小到可忽略程度。

对称均衡层压板的变形情况见图 14.6-24（Ⅱ）。$[\pm\alpha]_s$ 均衡层压板为斜交层压板，面内剪切刚度和面外扭转刚度较大。若配置 0°层和 90°层，则层压板承受正应力能力会明显提高，可满足复杂承载设计要求。对称均衡层压板与准各向同性层压板的明显差别是不受 $A_{11}=A_{12}$ 和 $A_{66}=(A_{11}-A_{12})/2$ 限制，设计自由度大。同时，其工艺变形小，易控制。因此，目前在复合材料结构中普遍采用对称均衡层压板。

对称均衡层压板的刚度矩阵形式如下。

$$\left[\begin{array}{ccc|ccc} A_{11} & A_{12} & 0 & & & \\ A_{12} & A_{22} & 0 & & 0 & \\ 0 & 0 & A_{66} & & & \\ \hline & & & D_{11} & D_{12} & D_{16} \\ & 0 & & D_{12} & D_{22} & D_{26} \\ & & & D_{16} & D_{26} & D_{66} \end{array}\right]$$

4）对称层压板的刚度特性　对称层压板，如$[0/+45]_s$、$[-45/0/90]_s$，一般指对称、非均衡的层压板。由于铺层对称，$[B]=0$；由于有拉－剪耦合效应，$[A]$ 矩阵中 $A_{16}\neq0$、$A_{26}\neq0$；由于有弯－扭耦合效应，$[D]$ 矩阵中，$D_{16}\neq0$，$D_{26}\neq0$。对称层压板的变形情况见图 14.6-24（Ⅲ）。对称非均衡层压板已用于前掠翼设计。其刚度矩阵形式如下。

$$\left[\begin{array}{ccc|ccc} A_{11} & A_{12} & A_{16} & & & \\ A_{12} & A_{22} & A_{26} & & 0 & \\ A_{16} & A_{26} & A_{66} & & & \\ \hline & & & D_{11} & D_{12} & D_{16} \\ & 0 & & D_{12} & D_{22} & D_{26} \\ & & & D_{16} & D_{26} & D_{66} \end{array}\right]$$

5）反对称层压板的刚度特性　按 $\pm\alpha$ 铺设角交替铺设而成，总层数为偶数的层压板，如$[+\alpha/-\alpha]$，$[+\alpha/-\alpha/+\alpha/-\alpha]$，$[0/60/-60/0]$等为反对称斜交层压板。

$[A]$ 矩阵，按照与对称均衡层压板相同的分析，可得 $A_{16}=A_{26}=0$，呈面内正交异性特征。

$[D]$ 矩阵，由于$\overline{Q}_{16}(\alpha)=-\overline{Q}_{16}(-\alpha)$，$\overline{Q}_{26}(\alpha)=-\overline{Q}_{26}(-\alpha)$，而且 $+\alpha$ 层与 $-\alpha$ 层距板中面的高度相等，故 $D_{16}=D_{26}=0$。

$[B]$ 矩阵，由于反对称铺层，可以证明 $B_{11}=B_{22}=B_{12}=B_{66}=0$，$B_{16}\neq0$、$B_{26}\neq0$，即仅有面内拉－剪与面外弯－扭间耦合效应。

反对称层压板的变形情况见图 14.6-24（Ⅳ），反对称斜交层压板已用于直升机旋翼设计。反对称层压板的刚度矩阵形式如下。

$$\left[\begin{array}{ccc|ccc} A_{11} & A_{12} & 0 & 0 & 0 & B_{16} \\ A_{12} & A_{22} & 0 & 0 & 0 & B_{26} \\ 0 & 0 & A_{66} & B_{16} & B_{26} & 0 \\ \hline 0 & 0 & B_{16} & D_{11} & D_{12} & 0 \\ 0 & 0 & B_{26} & D_{12} & D_{22} & 0 \\ B_{16} & B_{26} & 0 & 0 & 0 & D_{66} \end{array}\right]$$

6）非对称正交层压板的刚度特性　由 0°层和 90°层两种单层交替排列，总层数为偶数的层压板，如 [0/90/0/90] 的层压板为非对称正交层压板。

关于矩阵刚度 $[A]$ 和 $[D]$ 的分析与对称正交层压板相同。可以证明，$[B]$ 矩阵中 $B_{11}=-B_{22}$，$B_{12}=B_{66}=B_{16}=B_{26}=0$。随着层数的增加，耦合刚度系数 $B_{11}=-B_{22}$ 趋于零，当 $N>8$ 时可以认为 $B_{11}=-B_{22}=0$。非对称正交层压板的刚度矩阵形式如下。

$$\left[\begin{array}{ccc|ccc} A_{11} & A_{12} & 0 & B_{11} & 0 & 0 \\ A_{12} & A_{22} & 0 & 0 & -B_{11} & 0 \\ 0 & 0 & A_{66} & 0 & 0 & 0 \\ \hline B_{11} & 0 & 0 & D_{11} & D_{12} & 0 \\ 0 & -B_{11} & 0 & D_{12} & D_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & D_{66} \end{array}\right]$$

7）一般层压板的刚度特性　一般层压板指非对称、非均衡的层压板，其刚度矩阵包括了全部耦合效应项。其变形情况见图 14.6-24（Ⅴ），一般层压板的刚度矩阵形式如下。

$$\left[\begin{array}{ccc|ccc} A_{11} & A_{12} & A_{16} & B_{11} & B_{12} & B_{16} \\ A_{12} & A_{22} & A_{26} & B_{12} & B_{22} & B_{26} \\ A_{16} & A_{26} & A_{66} & B_{16} & B_{26} & B_{66} \\ \hline B_{11} & B_{12} & B_{16} & D_{11} & D_{12} & D_{16} \\ B_{12} & B_{22} & B_{26} & D_{12} & D_{22} & D_{26} \\ B_{16} & B_{26} & B_{66} & D_{16} & D_{26} & D_{66} \end{array}\right]$$

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

(Ⅰ) 正交异性层压板
如$[0/90]_s$
$[0_2/90]_s$

(Ⅱ) 准正交异性层压板
如$[+45/-45]_s$
$[0/45/-45/\overline{90}]_s$
有弯－扭耦合

(Ⅲ) 典型各向异性层压板
如$[0/45]_s$
$[-45/0/\overline{90}]_s$
有拉–剪耦合和弯–扭耦合

(Ⅳ) 非对称层压板
如$[+60/-60]_T$
$[0/+60/-60/0]_T$
有拉－扭耦合和弯－剪耦合

(Ⅴ) 一般层压板
如$[0/90/+45]_T$
$[0/+45/-45/+45/90/0]_T$
拉、剪、弯、扭之间都有耦合

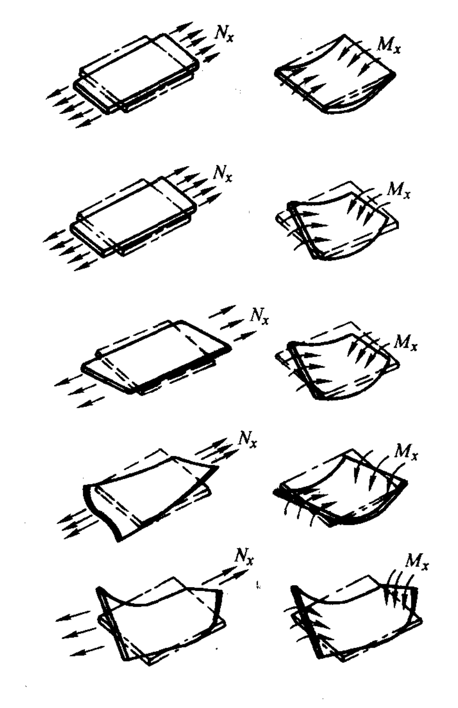


图 14.6-24 典型层压板变形特点示意图

2.3 层压板的强度和失效分析

2.3.1 单层强度准则

强度准则提供了组合应力下强度的解析关系（数学模型），建立强度准则（失效判据）的目的在于提供一个基于简单受载强度指标的组合点应力状态下的材料破坏包线。

（1）最大（正轴）应力准则和最大（正轴）应变准则

1）最大（正轴）应力准则　单层的所有正轴应力必须小于（至少是等于）对应的材料强度，否则单层发生破坏。最大应力准则判据表达式为

$$\begin{aligned} &\sigma_1 \leqslant X_t \qquad |\sigma_1| \leqslant X_c \\ &\sigma_2 \leqslant Y_t \qquad |\sigma_2| \leqslant Y_c \\ &|\tau_{12}| \leqslant S \end{aligned} \tag{14.6-11}$$

当其中一个不等式得不到满足时，单层便发生相应的破坏。

2）最大（正轴）应变准则　单层的所有正轴应变必须小于（至少是等于）对应的材料极限应变，否则单层发生破坏。最大应变准则判据表达式为

$$\begin{aligned} &\varepsilon_1 \leqslant X_{\varepsilon t} = X_t/E_1 \qquad |\varepsilon_1| \leqslant X_{\varepsilon c} = X_c/E_1 \\ &\varepsilon_2 \leqslant Y_{\varepsilon t} = Y_t/E_2 \qquad |\varepsilon_2| \leqslant Y_{\varepsilon c} = Y_c/E_2 \\ &|\gamma_{12}| \leqslant S_\varepsilon = S/G \end{aligned} \tag{14.6-12}$$

当其中一个不等式得不到满足时，单层便发生相应的破坏。

3）讨论　最大（正轴）应力准则和最大（正轴）应变准则的每一个分量都有其单独的判据，每个准则有5个子判据，因此，准则所给出的破坏包线有尖点。这两个准则不同之处，在于应变准则计及了泊松效应。

（2）Tsai－Hill 准则

Tsai－Hill 准则的表达式为

$$\left(\frac{\sigma_1}{X}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_2}{Y}\right)^2 - \frac{\sigma_1\sigma_2}{X^2} + \left(\frac{\tau_{12}}{S}\right)^2 = 1 \tag{14.6-13}$$

Tsai－Hill 准则的特点是给出了一条光滑连续的破坏包线，而且理论值与试验值间的误差小。不足之处在于 σ_1，σ_2 相互作用项仅与 X 有关，且没有 σ_1，σ_2 的一次方项（即没有考虑 $X \neq X'$，$Y \neq Y'$）。另外，公式推导过程中采用了 $Y = Z$ 和 $S_{12} = S_{13} = S$ 的简化条件，因此，这个表达式不能用于双向织物增强单层。更多的讨论见 Tsai 的有关专著。

（3）Tsai－Wu 准则

在应力空间中，单向复合材料的破坏包面可以用二次张量表示：

$$F_{ij}\sigma_i\sigma_j + F_i\sigma_i = 1 \tag{14.6-14}$$

称为二次相互作用判据。

对平面应力状态，表达式简化为

$$F_{11}\sigma_1^2 + 2F_{12}\sigma_1\sigma_2 + F_{22}\sigma_2^2 + F_{66}\sigma_6^2 + F_1\sigma_1 + F_2\sigma_2 = 1 \tag{14.6-15}$$

式中有4个二次强度参量和2个线性（一次）强度参量。在这6个材料强度参量中，有5个可以通过简单的单轴拉伸、压缩和剪切试验求得

$$F_{11} = \frac{1}{XX'} \qquad F_1 = \frac{1}{X} - \frac{1}{X'}$$

$$F_{22} = \frac{1}{YY'} \qquad F_2 = \frac{1}{Y} - \frac{1}{Y'}$$

$$F_{66} = \frac{1}{S^2}$$

而 F_{12} 的确定比较复杂，涉及 σ_1 与 σ_2 的相互作用试验。Tsai 推荐采用：

$$F_{12} = -\frac{\sqrt{F_{11}F_{22}}}{2}$$

Tsai－Wu 准则比 Tsai－Hill 准则包括了更多的强度指标内涵，如拉伸与压缩强度值不等；σ_1，σ_2 相互作用项与 X，X'，Y，Y' 的值有关等。

Tsai－Wu 准则也可以用应变参量表达。详见 Tsai 的有关专著。

（4）强度比

强度准则给出了材料在工作应力下的破坏判据。为了说明材料在比例加载条件下的安全余度，引入强度比 R。强度比 R 定义为许用应力 σ_i（α）与工作应力 σ_i 之比

$$R = \frac{\sigma_i(\alpha)}{\sigma_i}$$

采用强度比说明比例加载条件下材料的安全余度时，假设了复合材料直至破坏是线弹性的。

$R = 1$ 时，$\sigma_i = \sigma_i$（α），材料发生破坏；

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

$R>1$ 时，$\sigma_i<\sigma_i$（α），R 表明工作应力 σ_i 小于许用应力 σ_i（α）的倍数，即比例加载的倍数，为安全余度。如果 $R=2$，说明工作应力提高1倍，材料才发生破坏，即按比例加载，增加1倍载荷时材料才发生破坏。

$R<1$ 时，$\sigma_i>\sigma_i$（α），材料早已破坏，不可能成立，无意义。

强度比 R 也可用于应变空间。应变空间 Tsai－Wu 准则可表达为

$$G_{11}\varepsilon_1^2+2G_{12}\varepsilon_1\varepsilon_2+G_{22}\varepsilon_2^2+G_{66}\varepsilon_6^2+G_1\varepsilon_1+G_2\varepsilon_2=1 \tag{14.6-16}$$

式中 $G_{11}=F_{11}Q_{11}^2+2F_{12}Q_{11}Q_{12}+F_{22}Q_{12}^2G_{22}$

$$=F_{11}Q_{12}^2+2F_{12}Q_{12}Q_{22}+F_{22}Q_{22}^2$$

$$G_{12}=F_{11}Q_{11}Q_{12}+F_{12}(Q_{11}Q_{22}+Q_{12}^2)+F_{22}Q_{12}Q_{22}$$

$$G_{66}=F_{66}Q_{66}^2$$

$$G_1=F_1Q_{11}+F_2Q_{12}$$

$$G_2=F_1Q_{12}+F_2Q_{22}$$

当用强度比 R 表达时，有

$$(G_{11}\varepsilon_1^2+2G_{12}\varepsilon_1\varepsilon_2+G_{22}\varepsilon_2^2+G_{66}\varepsilon_6^2)R^2+(G_1\varepsilon_1+G_2\varepsilon_2)R=1 \tag{14.6-17}$$

利用此式同样可求解出 R，以判别单层是否失效或破坏。

2.3.2 层压板的强度估算

（1）层压板强度失效特点

层压板强度是以构成层压板的每个单层的强度为基础的。在载荷作用下，层压板的破坏由某一单层最先失效开始，随后，其他单层相继发生失效，直至总体破坏，如图14.6-25所示。整个层压板的破坏过程是逐层破坏到总体破坏的过程。对层压板进行强度预估时，需要确定最先一层失效（FPF）的载荷和最终破坏的极限载荷。层压板的强度预估包括如下内容：

1）确定使用的单层强度判据；
2）确定最先一层失效载荷；
3）层压板刚度修正；
4）计算极限载荷。

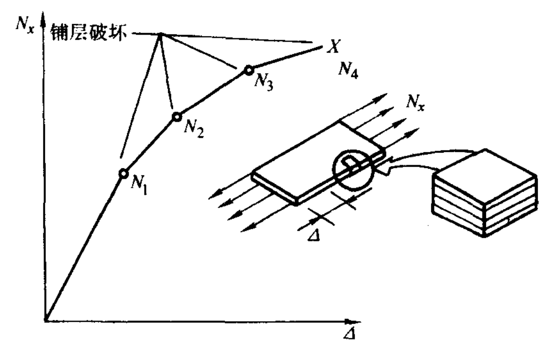


图14.6-25 层压板载荷－位移曲线示图

（2）最先一层失效载荷的确定

根据层压板在载荷（含温度附加载荷）作用下，首先出现强度比 $R=1$ 的最先失效层所对应的载荷确定最先一层失效载荷。

（3）层压板刚度修正

层压板发生最先一层失效后，可按如下分析模型对层压板的刚度进行修正：

1）消层模型　置层压板中 $R=1$ 的失效单层的刚度为零，即 $[\overline{Q}]_{k(R=1)}=0$。

2）纤维继续承载模型　层压板中 $R=1$ 的失效单层，通常发生了纵向开裂，成了一束束纤维，仅能承受沿纤维方向的载荷，如图14.6-26所示，因此，其刚度矩阵中仅 $\overline{Q}_{11}\neq0$，置其余各项为零，即

$$[\overline{Q}]_{k(R=1)}=\begin{bmatrix}\overline{Q}_{11}&0&0\\0&0&0\\0&0&0\end{bmatrix}$$

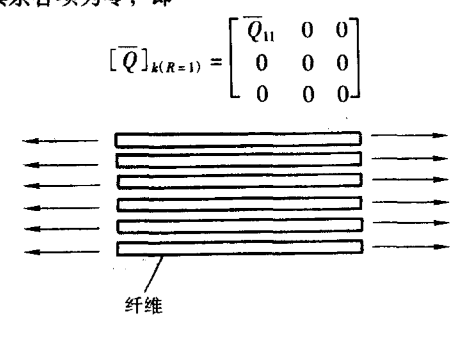


图14.6-26 纤维继续承载模型

3）剪切失效模型　当层压板中 $R=1$ 的失效单层仅发生剪切失效时，则置剪切刚度 Q_{66} 和拉－剪耦合刚度 Q_{16}，Q_{26} 为零，即

$$[\overline{Q}]_{k(R=1)}\begin{bmatrix}Q_{11}&Q_{12}&0\\Q_{12}&Q_{22}&0\\0&0&0\end{bmatrix}$$

（4）层压板极限载荷的确定

图14.6-27中示出了层压板由逐层失效到总体破坏的分析框图。确定层压板的极限载荷（承载能力）是一个逐次迭代的计算过程。

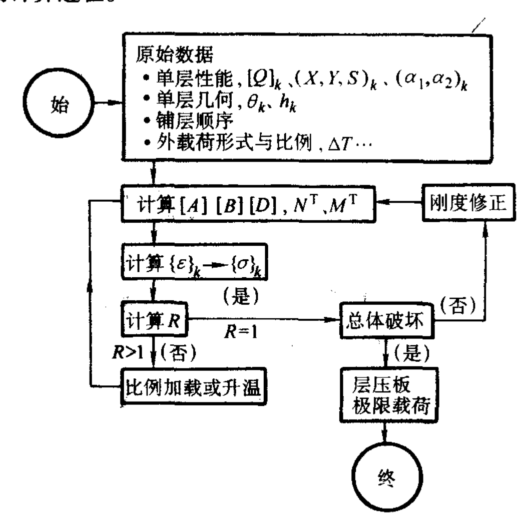


图14.6-27 层压板极限载荷分析框图

注：1. 认为单层强度准则同样适用于层压板各单层；
2. 假设在层压板逐层破坏过程中 Kirchhoff 假设始终成立；
3. 根据单层失效形式，确定刚度修正模型

2.4 层压结构设计实例

（1）对称非均衡复合材料蒙皮设计

某歼击机鸭翼如图14.6-28所示。鸭翼采用对称非均衡蒙皮的目的在于利用弯－扭耦合效应发挥复合材料可设计性潜力，使鸭翼结构满足强度、刚度、颤振、气动弹性等多方面要求，并可达到明显减重。

对称非均衡蒙皮的设计步骤如下：

① 按静强度要求确定对称均衡铺层蒙皮的坐标系（0°铺层方向）并进行初步铺层设计。对称均衡铺层蒙皮坐标系0°铺层方向一般与结构主要受力方向一致，见图14.6-29a。

② 对称均衡铺层坐标系旋转 θ 角，见图14.6-29b，并进行蒙皮铺层调整，全面满足强度、刚度、颤振、气动弹性等

图 14.6-28　对称非均衡蒙皮全高度蜂窝舵面鸭翼结构示意图

要求。（此时所得蒙皮铺层仍为对称均衡铺层）。

③ 单独旋转 0°铺层 α 角，见图 14.6-29c（或 ± 45°铺层），进行性能综合优化设计，以达最小重量目标要求（此时所得蒙皮铺层为对称非均衡铺层）。

(2) 复合材料前掠翼气动弹性剪裁设计简介

由于各向同性金属材料前掠翼设计遇到了难以逾越的扭转发散的障碍，铝合金结构的前掠翼为此要付出沉重的重量代价，见图 14.6-30。

控制前掠翼的内洗，并使其转化为外洗是提高前掠翼发散速度的根本途径。翼面交叉耦合刚度和弯曲曲糅与扭转曲率之间的耦合刚度对控制翼面内洗和外洗起决定性作用。

复合材料层压板翼面弯扭刚度矩阵［D］中弯扭耦合刚度系数 D_{16}，D_{26} 为不同取值时，复合材料翼面出现不同的弯曲、扭转变形耦合结果，如图 14.6-31 所示，可以产生外洗或内洗效应。

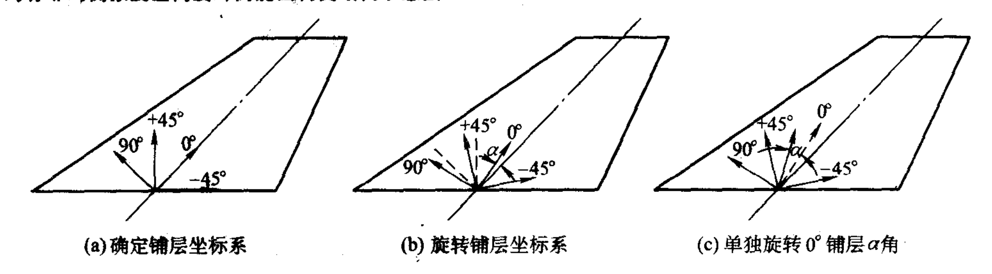


图 14.6-29　对称非均衡蒙皮设计过程坐标系转换示意图

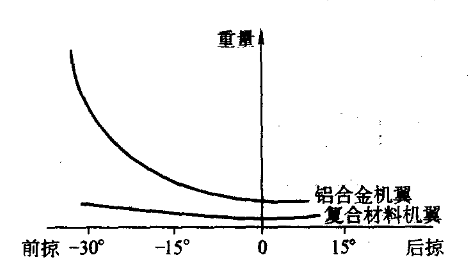


图 14.6-30　机翼重量和掠角关系示意图

当 $D_{16}=D_{26}=0$ 时，翼面层压板弯曲与扭转无耦合效应（图 14.6-31a）。

当 D_{16}，D_{26} 为负值，翼面层压板向上弯曲变形时，扭转变形使前缘向下，即产生外洗效应（图 14.6-31b）。

当 D_{16}，D_{26} 为正值，翼面层压板向上弯曲变形时，扭转变形使前缘向上，即产生内洗效应（图 14.6-31c）。

因此，复合材料前掠翼气动剪裁设计的重点是使弯扭耦合刚度系数 D_{16}，D_{26} 为负值。

采用对称非均衡铺层设计可以实现 D_{16}，D_{26} 为负值，是目前复合材料前掠翼气动剪裁设计的主要方法之一。对称铺层可使［B］= 0，即无面内载荷与面外载荷之间的变形耦合，有利于控制固化变形。非均衡铺层设计可采用 + θ 角铺层与 - θ 角铺层两者数目不等的方法，也可采用改变均衡铺层板中任一铺设角度的方法实现。具体设计方案视具体结构而定。

以上关于前掠翼设计，重点讨论了提高发散速度的技术途径。实际上气动弹性剪裁是一种综合设计，有多种气动弹性性能上的效能，除了提高发散速度（特别是对前掠翼）之外，还有提高颤振速度、改善操纵安定品质、减缓机动载荷、改善升阻极曲线的升阻比特性等。这些性能都与气动弹性的变形控制密切相关，集中反映在内洗、外洗和弦向弯度的控制三个方面，同时，改善这些性能技术措施之间又有矛

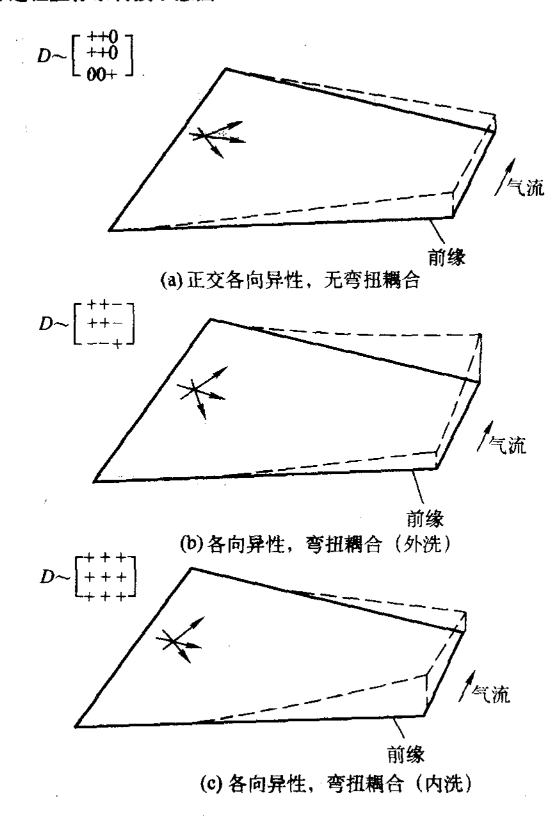


图 14.6-31　弯扭耦合刚度正负值（见方括号）与翼面出现外洗和内洗的关系示意图

盾。一般来说，防止发散与防止颤振是矛盾的，机翼外洗有利于防止发散，而机翼内洗有利于提高颤振速度，因此气动弹性剪裁时，必须全面考虑，综合平衡、折衷，实现多约束下的综合优化设计。

(3) 中空台阶网格结构

这项设计包括蒙皮和预制好的中空台阶网格，网格安装在蒙皮上，如图 14.6-32 所示。网格的宽度和厚度可根据需要而变化。整体结构可制成一个整体件而不需额外的紧固件，从而可在保证足够的强度和刚度条件下减轻结构重量。图 14.6-33 示出舱门设计中采用这种构想的情况。

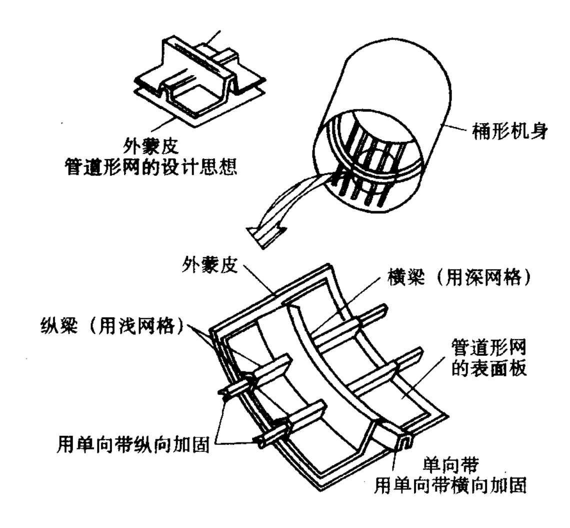
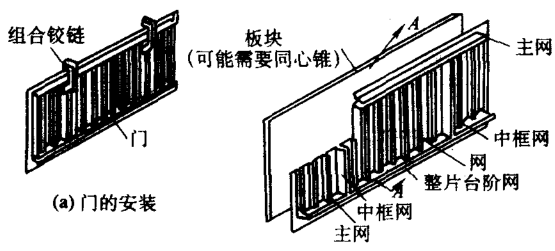


图 14.6-32　台阶网格设计构想



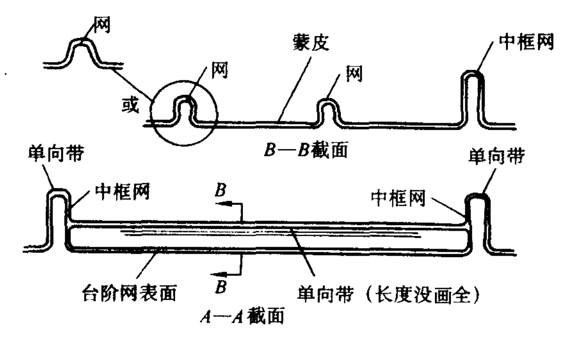


图 14.6-33　中空台阶网格舱门设计

3　层压面板夹层结构的设计与分析

3.1　夹层结构基本设计原理

(1) 夹层结构的承载特点及破坏形式

夹层结构由于重量轻，具有较大的弯曲刚度，在飞机等结构上已广泛采用。如图 14.6-34 所示，夹层结构由一对薄的面板和芯材组成，芯材有纵向（L）与横向（W）之分，芯材在 LW 平面内刚度很小，即 G_{LW}，E_L，$E_W = 0$，而 E_T 和 G_{LT}，G_{WT} 有确定的值。夹层结构的受力情况如图 14.6-35 所示，面板承受 xy 平面内拉伸、压缩和剪切载荷，xy 轴与 LW 共面。芯材对面板提供连续支持，只承受横向剪切载荷和垂直于 xy 平面的载荷。

(2) 夹层结构初步设计——工程梁方法

夹层结构的承载特点与工字梁类似。因此，初步设计时，可采用简单的工程梁方法确定夹层结构的初步尺寸。夹层结构的尺寸定义如图 14.6-36 所示。

① 夹层板的力学性能　设计时，首先按层压板理论确定面板的力学性能：E_x、E_y 和 ν_{xy}、ν_{yx}。

芯材的力学性能包括：纵向剪切模量 G_{TL}、横向剪切模量 G_{TW}、纵向剪切强度 $[\tau_{TL}]$、横向剪切强度 $[\tau_{TW}]$、压缩模量 E_c、拉伸模量 E_t（一般可由 E_c 代替）、压缩强度 $[\sigma_c]$、拉伸强度 $[\sigma_c']$（一般可由 $[\sigma_c]$ 代替），法向拉伸模量。下标 L，W，T 分别表示芯材的纵向、横向和法向，见图 14.6-34。

在有关参考文献中给出了几种形式的芯材力学性能的计算公式，但在实际设计中必须使用试验值。

使用上述性能时应注意以下几点：

a) $[\tau_{TL}]$，$[\tau_{TW}]$ 与芯子厚度有关，应采用真实高度的试验值，否则要进行厚度修正，工程中，为保守起见，建议取修正因子为 0.7；

b) 芯材的法向拉伸模量一般用压缩模量代替；

c) 一般使用的芯材的性能数据应取自材料标准。

② 夹层板的刚度

a) 夹层板的弯曲刚度　夹层板在 i 方向（$i = x, y$）单位宽度上的弯曲刚度（单位：N/mm）可按下式计算

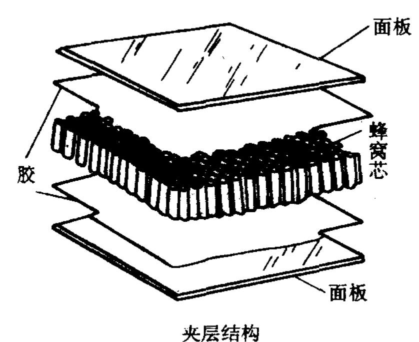
$$D_i = \frac{E_{i1}t_1E_{i2}t_2h^2}{(E_{i1}t_1 + E_{i2}t_2)\lambda} + \frac{1}{12\lambda}(E_{i1}t_1^3 + E_{i2}t_2^3) \qquad (14.6\text{-}18)$$

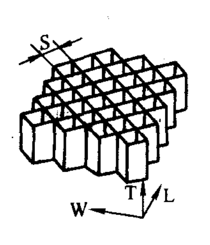
式中，$\lambda = (1 - \nu_{xy}\nu_{yx})$；$\nu_{xy}$，$\nu_{yx}$ 为面板的泊松比；下标 1，2 表示上下面板。当面板很薄时，公式中第二项可略而不计。

b) 夹层板的剪切刚度　夹层板单位宽度上的横向剪切刚度（单位：N/mm）可按下式计算

$$U = h^2G_c/t_c \qquad (14.6\text{-}19)$$

式中，G_c 为芯子的剪切模量，在特殊情况下（$G_c = G_{TL}$ 或 G_{TW}）。





蜂窝芯子

图 14.6-34　蜂窝夹层结构组成

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

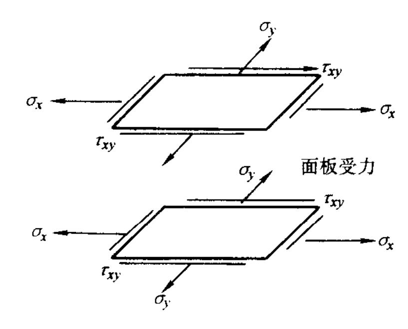


图 14.6-35 夹层结构元件受力情况

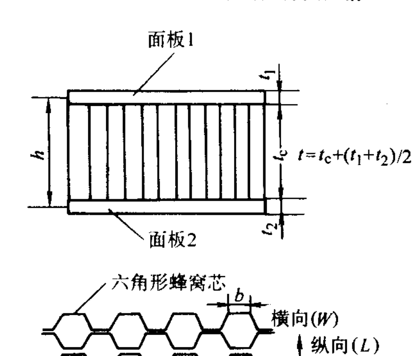


图 14.6-36 夹层结构尺寸定义示意图

$$U = h^2 G_{TL}/t_c \qquad (14.6\text{-}20)$$

$$U = h^2 G_{TW}/t_c$$

③ 夹层板芯材的密度　芯材密度是反映芯材力学性能及重量的一个重要指标，芯材密度与容重概念（量纲）一致。正六边形格子蜂窝芯的芯格（芯材）密度（kg/m^3）：

$$\rho = \frac{8}{3\sqrt{3}}\rho_m\ (t_m/b) \qquad (14.6\text{-}21a)$$

正方形格子蜂窝芯的芯格（芯材）密度（kg/m^3）：

$$\rho_c = \frac{2t_m}{b}\rho_m \qquad (14.6\text{-}21b)$$

式中，ρ_m 为芯片材料密度，kg/m^3；t_m 为芯片材料厚度，mm；b 为格子边长，mm。

一般，由上述公式计算的结果略偏小。

④ 夹层梁的设计分析　当夹层板的长宽比大于或等于 3 :1 时，可简化为夹层梁进行设计分析，取短边作为梁的宽度。

根据外载大小，进行选材和初步确定夹层梁的尺寸。芯子密度可根据局部压力（或吸力）的大小，按公式 $[\sigma_c]/\sigma_c = 3$ 初步确定。

可按如下工程梁的公式，对夹层梁作初步设计分析：

a）面板上的弯曲应力

$$\sigma_{fi} = M/(t_{fi}hb) \qquad (14.6\text{-}22)$$

b）芯子的剪切应力

$$\tau_c = V/(hb) \qquad (14.6\text{-}23)$$

c）挠度

$$\Delta = \frac{2K_b PL^3 \lambda}{E_f t_f h^2 b} + \frac{K_s PL}{hG_c b} \qquad (14.6\text{-}24a)$$

或

$$\Delta = \frac{K_b PL^3}{D} + \frac{K_s PL}{hG_c b} \qquad (14.6\text{-}24b)$$

d）面板的皱折应力

$$\sigma_{cr} = \frac{2E_f}{S}\left(\frac{t_f}{S}\right)^2 \qquad (14.6\text{-}25)$$

e）面板的失稳应力

$$\sigma_{cr} = 0.82E_f\left(\frac{E_c t_f}{E_f t_c}\right)^{1/2} \qquad (14.6\text{-}26)$$

式中，M，V，K_b，K_s 见表 14.6-1；M 为最大弯矩；V 为最大剪切力；K_b 为弯曲挠度常数；K_s 为剪切挠度常数；D 为弯曲刚度；P 为总载荷；σ_f 为面板应力；t_f 为面板厚度；τ_c 为芯子剪切应力；Δ 为挠度；E_f 为面板弹性模量，取梁轴线方向的值；σ_{cr} 为面板临界应力；λ 为 $1-\nu_{xy}\nu_{yx}$；S 为芯格尺寸（格子内切圆直径）；E_c 为芯子压缩弹性模量；t_c 为芯子厚度。其他见图 14.6-36。

表 14.6-1 各种梁 V，M，K_b，K_s 计算表

梁类型	最大剪切力 V	最大弯矩 M	弯曲挠度常数 K_b	剪切挠度常数 K_s
简支：均布力	$0.5P$ $(P=qL)$	$0.125PL$	0.013 02	0.125
两点固支：均布力	$5P$ $(P=qL)$	$0.083\,33PL$	0.002 604	0.125
简支：集中力	0.5P	$0.25PL$	0.020 83	0.25
两点固支：集中力	$0.5P$	$0.125PL$	0.005 21	0.25
悬臂梁：均布力	P $(P=qL)$	$0.5PL$	0.125	0.5
悬臂梁：集中力	P	PL	0.333 3	1
悬臂梁：三角形分布	P $(P=0.5qL)$	$0.333\,3PL$	0.066 66	0.333 3
一端固支，一端均布力	$0.625P$ $(P=qL)$	$0.125PL$	0.005 403	0.070 42

3.2 夹层结构的应力分析及强度校核

由于复合材料面板及蜂窝芯材均为各向异性材料，以及结构形式复杂，参数变化范围广，因此，按工程梁的简单方法计算有时无法满足夹层结构设计分析的要求。目前结构设计中，一般采用有限元法进行应力分析和稳定性分析，如采用 MSC/NASTRAN 程序进行分析。

(1) 夹层结构的有限元分析方法简述

在夹层结构的有限元分析中，一般面板用膜应力元，蜂窝芯材用“特殊体元”模拟。

1)“特殊体元”特性描述　取芯子材料的 L，W，T 轴为坐标轴，体元的应力-应变关系为

$$\begin{Bmatrix}\sigma_L\\ \sigma_W\\ \sigma_T\\ \tau_{LW}\\ \tau_{WT}\\ \tau_{TL}\end{Bmatrix}=\begin{bmatrix}G_{11}&&&&&\\ G_{21}&G_{22}&&&&\\ G_{31}&G_{32}&G_{33}&&&\\ G_{41}&G_{42}&G_{43}&G_{44}&&\\ G_{51}&G_{52}&G_{53}&G_{54}&G_{55}&\\ G_{61}&G_{62}&G_{63}&G_{64}&G_{65}&G_{66}\end{bmatrix}\left\{\begin{Bmatrix}\varepsilon_L\\ \varepsilon_W\\ \varepsilon_T\\ \gamma_{LW}\\ \gamma_{WT}\\ \gamma_{TL}\end{Bmatrix}-\begin{Bmatrix}A_1\\ A_2\\ A_3\\ A_4\\ A_5\\ A_6\end{Bmatrix}\Delta T\right\} \tag{14.6-27}$$

式中，$\{A_i\}$ 为热胀系数；ΔT 为温度差。

刚度系数 G_{ij} 的下标 1～6 分别对应于芯子材料的 L，W，T，LW，WT，TL 轴。对于芯子的“特殊体元”情况：$G_{33}=E_c$，$G_{55}=G_{WT}$，$G_{66}=G_{TL}$，E_c 为压缩模量，G_{WT} 和 G_{TL} 为两个方向的剪切模量，其他 G_{ij} 为零。运算中为防止数值溢出，G_{11}，G_{22}，G_{44} 取 G_{33}，G_{55} 和 G_{66} 中最小值的 1%：

$$G_{11}=G_{22}=G_{44}=\min(G_{33},G_{55},G_{66})\times 0.001$$

当坐标轴为任意的 X，Y，Z 情况时，应力－应变关系中的刚度系数应采用张量运算法则求得，这可由有限元程序自动处理。

2) MSC/NASTRAN 程序的运用

① 面板与芯材元素分开，面板用板元，芯子用“特殊体元”。

② 芯材的“特殊体元”可为六面体元（CHEXH），五面体元（CPENTA）或四面体元（CTETRA）；对于平面投影为矩形的夹层板，采用 QUAD4 和 HEXA 元。根据夹层结构形式确定。

③ 采用 MAT9 卡表示在坐标系 L，W，T 中芯子的弹性模量 G_{ij}。

④ 材料坐标系定义。体元取向为任意坐标系时，必须通过 PSOLID 卡中 CORDM 域，建立 MAT9 与任意取向间的关系，在这种情况下，输出的“特殊体元”应力分量是 CORDM 域中定义的坐标轴中的分量。

3) 有限元网格分割原则

① 对于全高度夹层结构，外载以反对称分布为主，且芯材强度很关键时，芯材“特殊体元”从上到下要“多层”分割；如果芯材强度不是关键时，可“单层”分割。

② 对于面内载荷为主的夹层结构进行总体屈曲分析时，芯材可“单层”分割。

③ 屈曲分析时，网格划分的粗细以能反映屈曲模态为宜，要注意合理地模拟边界支持条件。

(2) 夹层结构的强度校核

取极限载荷进行应力分析，根据应力分析结果进行强度校核及修改结构设计。

1) 面板的强度校核

① 工作应变≤许用应变。

② 对极限载荷下的工作应力要进行修正，修正因子为 f_m。

工作应力 $\times f_m \leqslant$ 面板的许用强度

对于复合材料面板，$f_m = 1.06 \sim 1.15$

2) 蜂窝芯材的强度校核　芯材的压缩强度校核：对有限元应力分析的结果 σ_z（形心处应力）要进行修正，修正因子为 f_c。

$$\sigma_z \times f_c \leqslant [\sigma_c]$$

式中，$[\sigma_c]$ 为芯材的许用压缩强度；f_c 为修正因子，视芯材分割“层”数及受载情况而定，一般 $f_c = 1.0 \sim 2.0$；当芯材“单层”分割且夹层板只受法向分布载荷时，近似取 $f_c = 2.0$。

芯材的剪切强度按下式校核

$$\tau_{LT} \leqslant [\tau_{LT}] \times 0.7$$

$$\tau_{WT} \leqslant [\tau_{WT}] \times 0.7$$

式中，$[\tau_{LT}]$，$[\tau_{WT}]$ 为芯材的许用剪切强度。

4　复合材料抗坠吸能结构设计

4.1　机体结构耐坠毁设计特点

飞机坠毁撞击时，机体结构发生瞬态大变形以吸收撞击能量。结构撞击瞬态大变形过程的理论分析涉及到碰撞力学、材料高应变速率性能和冲击损伤力学等多学科、多专业，十分复杂、困难，因此机体结构耐坠吸能结构设计采用数据模拟分析与试验相结合方法进行，试验研究占有重要地位。工作要从机体结构耐坠吸能元件做起，精心选材设计。

由于机身结构耐坠毁设计的结构措施毫无疑问会增加结构重量，而且在正常飞行状态下被视为一个固定的附加重量，因此，研究轻质、高吸能效率的复合材料耐坠吸能结构措施十分重要。大量研究结果表明，芳纶/环氧复合材料正弦波梁等耐坠吸能元件的吸能能力可优于铝合金元件，而且还可以适当减少由耐坠吸能设计所带来的增重。

4.2　复合材料耐坠吸能元件设计

复合材料机身结构至少必须能提供与金属机身同等水平的耐坠毁安全性。吸能元件设计将为耐坠结构选材和构形参数选择提供依据，是耐坠吸能结构设计的基础，因此复合材料耐坠吸能元件设计十分重要。耐坠吸能元件主要有以下几种。

(1) 金属材料耐坠吸能元件

结构用金属材料，如铝合金均为韧性材料，可以产生大的变形吸收坠落冲击能量。金属机身耐坠吸能元件正是利用金属材料的韧性机制设计的。

(2) 复合材料耐坠吸能元件

纤维增强复合材料 0°方向拉伸和压缩呈现线弹性特性，破坏应变小，为脆性材料特征，但在 ±45°偏轴拉伸和压缩情况下，有明显的非线性特性，破坏应变大，呈现出韧性材料特征，因此复合材料耐坠吸能元件设计采用以 ±45°铺层为主，0°铺层为辅的管柱和波形梁耐坠吸能元件的设计方案，如图 14.6-37 所示。管柱形元件制备简单，成本低，试验结果具有可比性，分析也较容易。

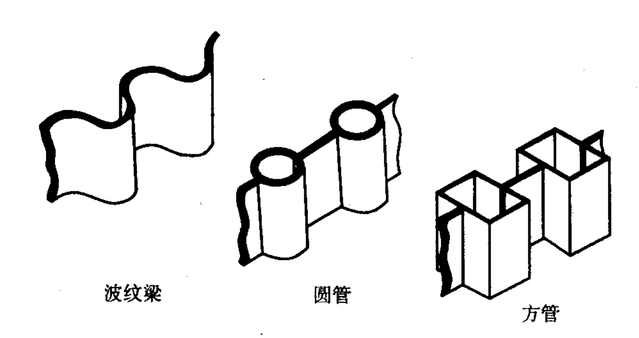


图 14.6-37　复合材料耐坠吸能元件示意图

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

复合材料正弦波腹板梁是一种刚度大、稳定性好、兼顾承载和吸能双重功能的结构元件。正弦波形、铺层均由设计选择，工艺性良好，国内外对此开展了大量研究。梯形板芯夹层腹板梁吸能元件如图 14.6-38 所示，是为欧直公司 NH90 直升机耐坠地板研制的，其吸能性能与正弦波腹板梁相当，但制造工艺比较简单。

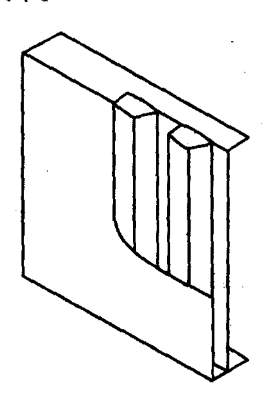


图 14.6-38　梯形板芯夹层腹板梁吸能元件示意图

复合材料耐坠吸能元件的设计选材与一般结构元件设计选材最大的不同在于要求材料有很好的韧性，以吸收更多的能量，同时也要具有很好的力学性能和工艺性，还要考虑坠毁破坏的安全性等问题。目前，选择的增强材料以芳纶/碳混编织物或芳纶织物为主；树脂基体以韧性、高韧性的环氧为主，或采用热塑性树脂（如 PEEK）。当采用 RTM 工艺时，要采用 RTM 专用树脂。无论采用何种复合材料都要有试验支持。

4.3　复合材料耐坠吸能地板结构设计

耐坠吸能地板结构是飞机耐坠毁设计的一个重要组成部分，其结构设计以吸能为主，承载为辅，通过选择合适的结构布局、结构参数和结构材料实现结构正常受载与耐坠吸能恰当调配，满足耐坠毁设计要求。

(1) 耐坠吸能地板结构设计原理

复合材料耐坠吸能地板结构由机体结构地板（上层结构）和吸能（元件）结构（下层结构）两部分构成，如图 14.6-39 所示。飞机坠落撞击时，机体所受撞击能量主要由吸能（元件）结构坠毁所吸收，地板变形吸收剩余部分能量。吸能（元件）结构所能吸收的能量由设计确定，为可控承载能力设计结构。

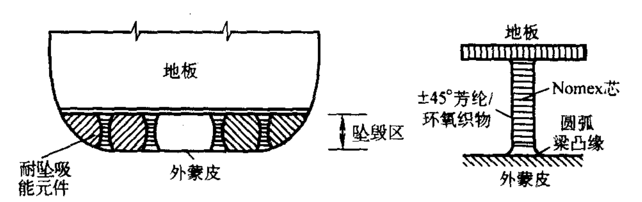


图 14.6-39　耐坠吸能地板结构设计原理示意图

(2) 正弦波梁耐坠吸能地板结构设计

以正弦波梁作为吸能元件是目前应用较多的耐坠吸能地板结构。“虎”直升机前机身正弦波梁耐坠吸能地板结构如图 14.6-40 所示。耐坠吸能结构一般为纵横交叉梁式结构，梁的腹板为正弦波吸能元件，可以是单个元件，也可以是单十字形、双十字形、“井”字形，如图 14.6-41。设计时，应选择最佳吸能的结构形式，其布局建议见图 14.6-42。

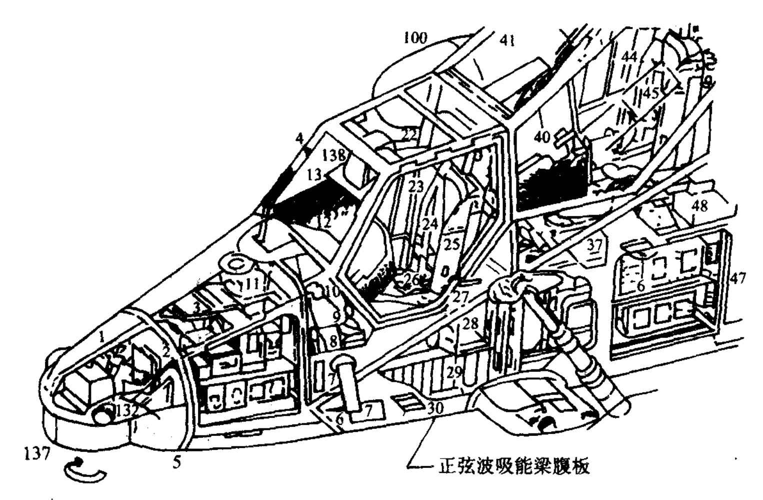


图 14.6-40　“虎”直升机前机身耐坠吸能地板示意图

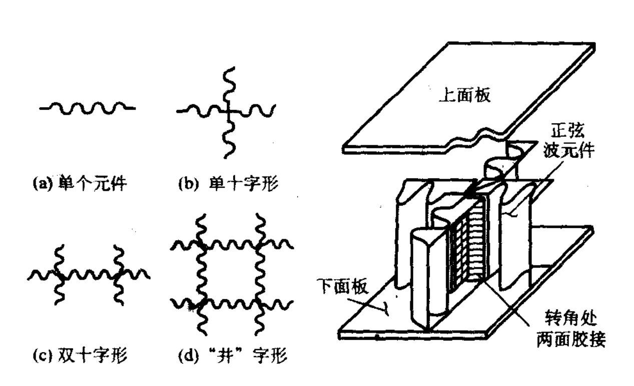


图 14.6-41　正弦波腹板组合的基本形式

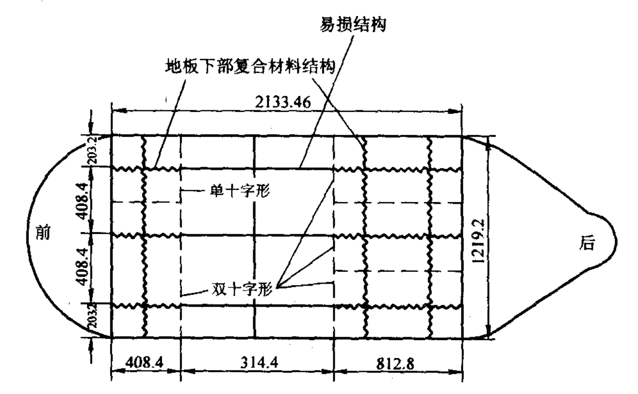


图 14.6-42　最佳吸能结构形式的布局建议

5 厚断面复合材料（厚层压板）分析概述

厚断面复合材料一般指铺层较多的厚层压板，但究竟多厚才算厚断面复合材料，并无明确的界定。

目前，国内应用的主要是复合材料薄层压板。随着复合材料应用的进展，复合材料厚层压板的应用将日渐增多，如大型民机机翼根部的板厚可达 30~45 mm，A380 中央翼个别重要连接处板的厚度达 160 mm，铺层均在几百层以至上千层。

与薄层压板相比，厚层压板抵抗冲击和损伤的能力增强，损伤容限不再是严重问题，而且，厚层压板的耐湿性能和吸湿性能亦有改进，使用性能更加优越。但其制造工艺、性能测试、分析和设计等方面均有许多重要的质的变化，必须特别注意。

5.1 厚断面复合材料的特点

随着几何尺寸在厚度方向的增加，沿板厚度方向的应力分量与板的面内应力分量相比将不可忽略，因此，对于厚层压板应进行三维应力分析。即使在单一面内载荷作用下，厚层压板也会呈三维应力状态。而且，当其中每一个应力分量达到严重程度时都有可能导致厚板失效破坏。所以，前述的关于薄层压板的二维应力分析的方法及其相关的破坏判据（准则）已不适用于厚层压板。

另外，复合材料厚层压板的三维效应比均质的和各向同性的材料的显著得多，沿厚度方向的强度很低，对基体的裂纹、开裂和分层特别敏感。因此，对于厚断面复合材料要进行三维应力分析并要研究发展相关的破坏准则。研究厚层压板的破坏准则时必须分别考虑纤维控制的、基体控制的和界面控制的破坏模式。

厚断面复合材料在工艺制造上也有许多新问题，如：如何减少残余应力、减少空隙含量和完全固化等，此外，固化收缩、微裂纹、放热、挥发分排除、压实、机加工、连接等均会对制件产生重要影响。为了使这些影响减至最小，必要时，可能需要采用特殊的树脂基体、工艺、模具和固化周期等。制造中有两个问题需要特别注意：残余应力要小；生产效率要高，即达到完全固化所需的时间要少。这两者又是矛盾的，如急剧加热、急剧冷却的快速固化周期短，但会引起较高的残余应力，而慢的固化周期虽能使制件达到完全固化，残余应力会小，但效率低，费用高。加工制造中固化模拟往往起着重要的作用，它可以加深对固化动力学和固化周期中任一时刻的固化度的认识和理解，固化模拟还能预测工艺应力，是防止工艺失效的一种重要办法。

厚断面复合材料的分析和设计需要了解其多轴强度和刚度特性，只有了解了多轴载荷下材料的特性时，才能发挥厚断面复合材料的全部能力。目前，关于厚断面复合材料的设计、分析和与之相关的材料性能试验方面的研究还很不充分，因此应用滞后。

图 14.6-43 中示出了厚断面复合材料分析方法的流程图，供参考。

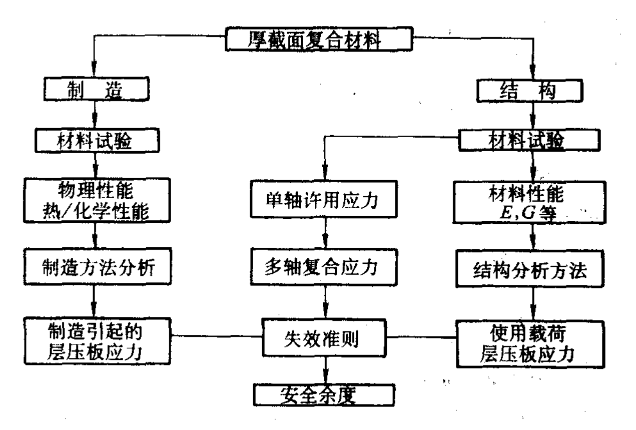


图 14.6-43　厚断面复合材料分析方法流程图

5.2 厚断面复合材料的三维应力分析

如前所述，对于厚断面复合材料要进行三维应力分析。厚板受面外载荷，如弯矩或侧压时，需要考虑层间拉伸应力或层间剪应力的影响，有时也要进行三维应力分析。在三维应力分析中，由于单向层压板具有正交各向异性特性，其应力-应变关系为

$$\begin{Bmatrix}\varepsilon_1\\ \varepsilon_2\\ \varepsilon_3\\ \gamma_{23}\\ \gamma_{31}\\ \gamma_{12}\end{Bmatrix}=\begin{bmatrix}S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 & 0 & 0\\ S_{12} & S_{22} & S_{23} & 0 & 0 & 0\\ S_{13} & S_{23} & S_{33} & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{55} & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{66}\end{bmatrix}\begin{Bmatrix}\sigma_1\\ \sigma_2\\ \sigma_3\\ \tau_{23}\\ \tau_{31}\\ \tau_{12}\end{Bmatrix} \tag{14.6-28}$$

用工程常数表示为

$$\begin{Bmatrix}\varepsilon_1\\ \varepsilon_2\\ \varepsilon_3\\ \gamma_{23}\\ \gamma_{31}\\ \gamma_{12}\end{Bmatrix}=\begin{bmatrix}\dfrac{1}{E_1} & -\dfrac{\nu_{21}}{E_2} & -\dfrac{\nu_{31}}{E_3} & 0 & 0 & 0\\ -\dfrac{\nu_{12}}{E_1} & \dfrac{1}{E_2} & -\dfrac{\nu_{32}}{E_3} & 0 & 0 & 0\\ -\dfrac{\nu_{13}}{E_1} & -\dfrac{\nu_{23}}{E_2} & \dfrac{1}{E_3} & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & \dfrac{1}{G_{23}} & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dfrac{1}{G_{13}} & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dfrac{1}{G_{12}}\end{bmatrix}\begin{Bmatrix}\sigma_1\\ \sigma_2\\ \sigma_3\\ \tau_{23}\\ \tau_{31}\\ \tau_{12}\end{Bmatrix} \tag{14.6-29}$$

其中

$$\frac{\nu_{12}}{E_1}=\frac{\nu_{21}}{E_2},\quad \frac{\nu_{13}}{E_1}=\frac{\nu_{31}}{E_3},\quad \frac{\nu_{23}}{E_2}=\frac{\nu_{32}}{E_3} \tag{14.6-30}$$

有 9 个独立的材料弹性性能：E_1，E_2，E_3，G_{12}，G_{13}，G_{23}，ν_{12}，ν_{13}，ν_{23}。

当材料的拉伸和压缩弹性模量不相同时，如果差别不大，可取其平均值；当差别较大时，要取用相应外载荷的值（拉伸的或压缩的弹性模量）。

对于均衡对称的层压板，可按正交各向异性层压板处理，此时只需将上式中的下标 1，2，3 换成 x，y，z 即可得出层压板的应力-应变关系，x，y，z 为层压板的坐标轴方向。

层压板的 9 个独立的材料弹性性能：E_x，E_y，E_z，G_{xy}，G_{xz}，G_{yz}，ν_{xy}，ν_{xz}，ν_{yz}。

5.3 厚断面复合材料的性能确定

对厚断面复合材料进行设计分析和建立破坏准则时，首先需要确定厚断面复合材料的性能，确定厚层压板的三维性能比确定薄层压板的二维性能复杂得多。主要采用试验方法，也可进行理论计算。

（1）试验方法

在试验方法、试件设计、试验设备和夹具等方面均存在许多新的问题，有些试验方法尚不完善，因此，有些性能还测不出来，正处于探索中。

一般来说，在进行厚断面复合材料性能试验中应注意以下几点：

① 试验设备系统和加载；

② 夹具及装夹方式；

③ 试样的设计与优化；

④ 计算机控制和界面；

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

⑤ 试件中部位移的适当控制；
⑥ 厚断面复合材料内部的应力状态；
⑦ 多轴引伸仪和其他的测量装置与技术；
⑧ 环境影响的考虑与处理；
⑨ 数据的采集与分析；
⑩ 多轴屈服与破坏准则；
⑪ 尺寸影响和放大律；
⑫ 静、动力试验，包括疲劳和冲击载荷；
⑬ 考虑应力集中的敏感性；
⑭ 损伤的无损检测和评估。

1）单轴试验　单向板常规的二维单轴试验主要包括面内拉伸模量（E_{1t}、E_{2t}）、压缩模量（E_{1c}、E_{2c}）、剪切模量（G_{12}）、拉压强度（x_t、x_c、$\bar{y}_t$、$\bar{y}_c$）和拉压破坏应变（ε_{1t}、ε_{1c}、ε_{2t}、ε_{2c}）等项目的测试。而在三维单轴试验中，又增加了新的测试项目：沿厚度方向的拉伸模量（E_{3t}）、压缩模量（E_{3c}）与厚度方向有关的切变模量（G_{13}、G_{23}）、拉压强度（z_t、z_c）和拉压破坏应变（ε_{3t}、ε_{3c}）。

在厚断面复合材料的单轴压缩性能试验中，要特别注意端头部分加强片的设计、连接与端头部分的支持，任何冲击、端头开裂、不恰当的夹持都可能降低材料的性能，使测出的性能无法应用。表 14.6-2 和表 14.6-3 分别给出了中模碳/环氧单向板和多向板的典型三维室温性能数据。

表 14.6-2　中模碳/环氧单向板典型三维性能

项目	x_t	E_{1t}	ε_{1t}	x_c	E_{1c}	ε_{1c}	$\bar{y}_t$	E_{2t}	ε_{2t}
性能	1 720	114	15 200	1 170	114	10 300	55.2	9.65	5 700
项目	$\bar{y}_c$	E_{2c}	ε_{2c}	S	G_{12}	γ_{12}	z_t	E_{3t}	ε_{3t}
性能	207	9.65	21 500	103	6.0	17 000	55.2	9.65	5 700
项目	z_c	E_{3c}	ε_{3c}	S_{13}	G_{13}	γ_{13}	S_{23}	G_{23}	γ_{23}
性能	207	9.65	21 500	82.7	6.0	4 000	82.7	3.8	22 000

注：1. 单位：强度值 MPa，刚度值为 GPa，应变值为 $\mu\varepsilon$。
2. 板厚超过 6.35 mm。
3. 假设 2 – 3 平面内具有横向各向同性。

表 14.6-3　中模碳/环氧多向板 $[0_3/90]_n$ 典型三维性能

项目	σ_{xt}	E_{xt}	ε_{xt}	σ_{xc}	E_{xc}	ε_{xc}	ε_{yt}	E_{yt}	ε_{yt}
性能	965	103	9 330	765	88.9	8 600	241	39.0	12 900
项目	σ_{yc}	E_{yc}	σ_{yc}	S_{xy}	G_{xy}	γ_{xy}	σ_{zt}	E_{zt}	ε_{zx}
性能	503	39.0	12 900	105	4.8	22 000	23.4	7.72	3 040
项目	σ_{zc}	E_{zc}	ε_{zc}	S_{xz}	G_{xz}	γ_{xz}	S_{yz}	G_{yz}	γ_{yz}
性能	414	11.3	3 600	28.0	3.7	7 700	42.4	4.6	9 300

注：1. 单位同表 14.6-2。
2. 板厚为 15 mm
3. $V_f = 61.4\%$，孔隙率为 0.04%

2）多轴试验　评估厚层压板在三维受载情况下的响应特性时，需要进行多轴试验。需要采用双轴和 3 轴试验机进行试验。可分别沿两个或 3 个互相垂直的轴向加载。图 14.6-44 为双轴拉/压试验系统，图 14.6-45 为 3 轴拉/压试验系统。

多轴试验的试件要特殊设计，一般应是立体 3 维的，如图 14.6-46 所示。

（2）计算方法

采用理论方法计算复合材料力学性能时，会涉及到各组分材料的力学性能和细观力学知识。下面介绍一种工程处理办法。

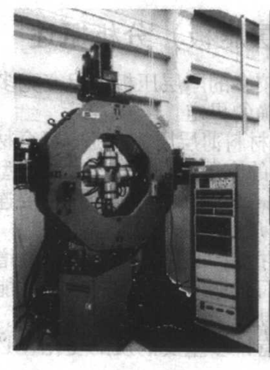
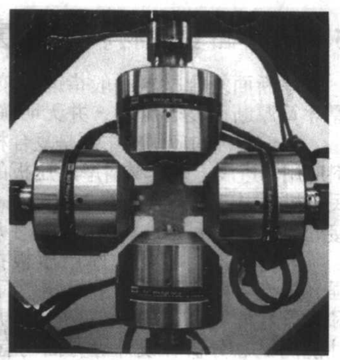



图 14.6-44　双轴拉/压试验系统

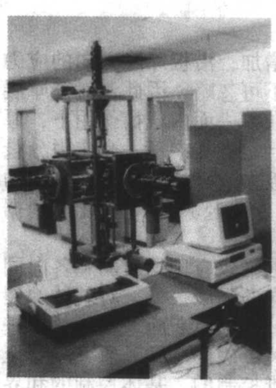
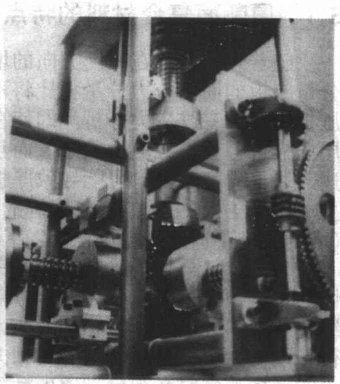



图 14.6-45　3 轴拉/压试验系统

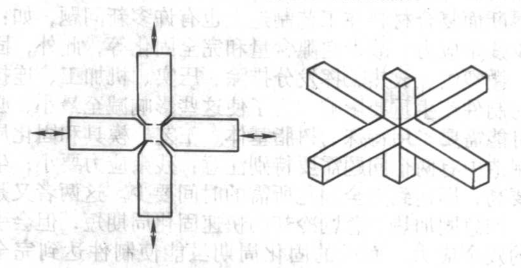


图 14.6-46　双轴试件

1）单向板的三维性能　如前所述，单向板的三维性能中的 9 个材料性能为：E_1，E_2，E_3，G_{12}，G_{13}，G_{23}，ν_{12}，ν_{13}，ν_{23}。

其中 E_1，E_2，G_{12} 和 ν_{12} 可以很容易地由常规的平面试验得到。计算中对 2 – 3 平面作了横向各向同性假设，则有

$$E_3 = E_2, G_{13} = G_{12}, \nu_{13} = \nu_{12}, G_{23} = \frac{E_2}{2(1+\nu_{23})}$$

这样，只需求解 ν_{23}。关于 ν_{23} 的试验测定值可在相关资料中查到。在表 14.6-4 中分别给出了碳纤维和 S2 玻璃纤维增强环氧基复合材料的三维弹性常数。

表 14.6-4　某些材料的三维弹性常数　/GPa

材料 \ 性能	E_1	E_2	E_3	G_{12}	G_{13}	G_{23}	ν_{12}	ν_{13}	ν_{23}
AS4/3501 – 6	113.6	9.65	9.65	6.0	6.0	3.1	0.334	0.328	0.540
S2/3501 – 6	49.3	14.7	14.7	6.8	6.8	4.9	0.296	0.306	0.499

表中 E_1，E_2，ν_{12}，ν_{13} 和 ν_{23} 是由厚层压平板的压缩试验测得的。

2）多向板（厚层压板）的三维性能　如前所述，多向板的 9 个材料性能是：$E_x, E_y, E_z, G_{xy}, G_{xz}, G_{yz}, \nu_{xy}, \nu_{xz}, \nu_{yz}$。

其中 E_x，E_y，G_{xy}，ν_{xy} 可以很容易地由常规的平面试验得

到，或者采用经典层压板理论计算。但其余的平面外的材料性能的测定和理论计算十分复杂，现有的试验数据很少。理论计算方法已有多种，基本上都是建立在单向板面内性能基础上的。由于三维试验数据很少，对理论计算值很难验证。

至于厚断面复合材料的结构分析方法和破坏准则等等问题，尚处于研究发展中，相关资料很少。

编写：沈　真（中国飞机强度研究所）
童贤鑫（中国飞机强度研究所）
杨乃宾（北京航空航天大学）

第 7 章　结构稳定性分析

1　层压板的稳定性分析

复合材料薄壁结构在压缩、剪切载荷作用下的失效模式是丧失稳定性（又称“屈曲”）。因此，设计时要对这类结构进行稳定性分析。

分析中，一般把这类结构简化为三种典型的元件/构件：①矩形层压板；②细长的加筋桁条（简称“加筋条”）；③加筋层压板（简称“加筋板”）。

翼面上的蒙皮、加筋板的加筋桁条之间的板和组成加筋桁条的板条元都可当作矩形平板处理。分析中忽略了翼面蒙皮的微曲度，将其当作平板分析的结果是偏于安全的，而且并不保守。对于机身蒙皮，不能忽略其曲度（本节只限于翼面结构）。

加筋桁条是翼面结构中用来增加蒙皮稳定性的重要构件，工程中通常采用的加筋桁条的剖面形状有：角形、T形、Z形、工形、槽形和帽形等。对于开剖面的薄壁加筋桁条，可认为它不承受剪力，只需考虑在压缩下的稳定性。

机翼和尾翼上的蒙皮壁板大多为加筋层压板，它是稳定性分析中最具代表性的典型构件。对其进行整体分析十分复杂，往往需要藉助于有限元分析程序，由计算机完成。初步设计时，也可将其分解成矩形平板和加筋条，分别进行初步估算。

下面介绍这三种典型元件/构件的稳定性分析方法。

1.1　矩形层压板的屈曲分析

矩形层压板的稳定性分析，又称屈曲分析，主要是确定初始屈曲载荷（简称“屈曲载荷”）。

屈曲载荷与层压板的刚度、几何尺寸（厚度、长度和宽度）以及四边的支持条件有关。与各向同性金属板相比，各向异性复合材料层压板的刚度比较复杂，不仅与板的厚度有关，而且与铺层情况（铺层顺序）有关。对于广泛采用的对称均衡铺层的层压板，当 $\pm\theta$ 的斜交铺层相邻铺设，且层组较多时（其刚度系数 $B_{ij}=0$，$D_{16}\approx 0$，$D_{26}\approx 0$），可当作正交各向异性板处理。特定理想边界条件（简支、固支和自由）下的正交各向异性板，在均匀分布的轴压、剪切、横向压缩等载荷作用下的屈曲载荷有现存的封闭解（解析解）。因此，对于正交各向异性的层压板，可将板的四边的支持条件适当简化，理想化为简支、固支或自由边界条件，采用现存的封闭解的公式，计算屈曲载荷。

对于非均衡或非对称铺层的层压板，屈曲载荷的求解比较复杂，一般要采用数值法编程计算。有关这类板的屈曲分析，可参考《复合材料结构稳定性分析指南》（童贤鑫主编，北京：航空工业出版社，2002）等专著。

在下面的（1）～（8）中介绍正交各向异性层压板在各种载荷情况和边界条件下初始屈曲载荷的计算方法。

（1）单轴压下，四边简支矩形板

四边简支的矩形层压平板，在两端均匀受压时（图 14.7-1），屈曲载荷的计算公式为

$$N_{xcr}=\frac{\pi^2}{b^2}\left[D_{11}\left(\frac{b}{a}\right)^2 m^2+2(D_{12}+2D_{66})+\left(\frac{a}{b}\right)^2\frac{D_{22}}{m^2}\right] \tag{14.7-1}$$

式中，N_{xcr} 为单位长度上的轴压屈曲载荷；m 为沿板的 x 方向的屈曲半波数；a，b 为板的长度和宽度；D_{ij}（i，$j=1$，2，6）为板的弯曲刚度系数。

计算时，可取 $m=1$，2，3…，计算相应的一组，其中最小的 N_x 即为板的屈曲载荷 N_{xcr}。

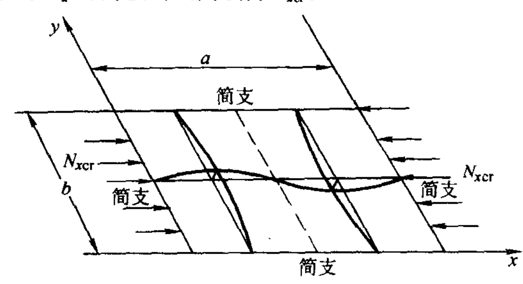


图 14.7-1　单轴压下，四边简支的矩形平板

（2）单轴压下，加载边简支，非加载边固支层压平板

加载边简支、非加载边固支的矩形层压平板，在两端均匀受压时（图 14.7-2），屈曲载荷的计算公式为

$$N_{xcr}=\frac{\pi^2}{b^2}\left\{D_{11}\left(\frac{b}{a}\right)^2 m^2+2.67D_{12}+5.33\left[D_{22}\left(\frac{a}{b}\right)^2+D_{66}\frac{1}{m^2}\right]\right\} \tag{14.7-2}$$

计算时，可取 $m=1$，2，3…，计算相应的一组 N_x，其中最小的 N_x 即为板的屈曲载荷 N_{xcr}。

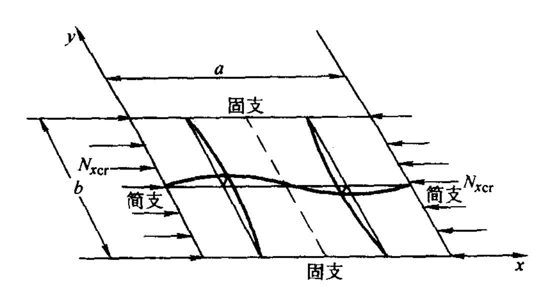


图 14.7-2　单轴压下，加载边简支、非加载边固支的矩形平板

（3）单轴压下，四边简支的长层压平板

四边简支的长层压平板（长宽比 $a/b>4$），在两端均匀受压时（图 14.7-3），屈曲载荷的计算公式为

$$N_{xcr}=\frac{2\pi^2}{b^2}\left[\sqrt{D_{11}D_{22}}+D_{12}+2D_{66}\right] \tag{14.7-3}$$

这个公式也适用于受压两端为固支的情况。

试验表明，对于宽厚比 $b/t>35$ 的平板，其误差为 ±10%。对于 $b/t<35$ 的窄平板，必须考虑横向剪切效应，对计算结果进行修正。

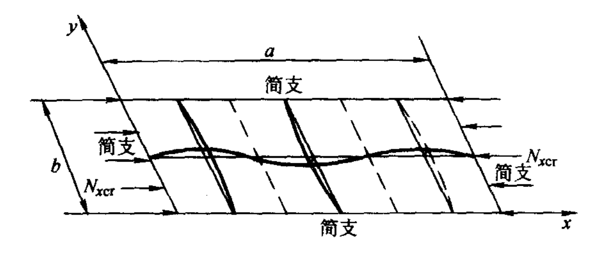


图 14.7-3　单轴压下，四边简支的长矩形平板

（4）单轴压下，四边固支的长层压平板

四边固支的长层压平板（长宽比 $a/b>4$），在两端均匀受压时（图 14.7-4），屈曲载荷的计算公式为

$$N_{xcr}=\frac{\pi^2}{b^2}(4.6\sqrt{D_{11}D_{22}}+2.67D_{12}+5.33D_{66}) \qquad (14.7\text{-}4)$$

这个公式也适用于受压两端为简支的情况。

对于宽厚比 $b/t<35$ 的窄平板，也需要考虑横向剪切效应，对计算结果进行修正。

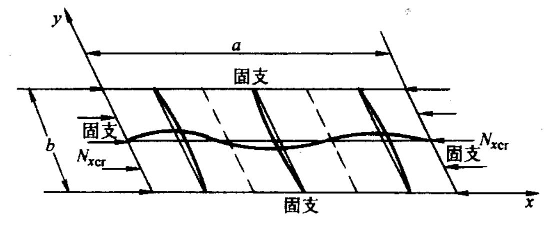


图 14.7-4 单轴压下，四边固支的长矩形平板

(5) 单轴压下，三边简支，另一非加载边自由的长层压平板

三边简支，另一非加载边自由的长层压平板（长宽比 $a/b>4$），在两端均匀受压时（图 14.7-5），屈曲载荷的计算公式为

$$N_{xcr}=\frac{12D_{66}}{b^2}+\frac{\pi^2 D_{11}}{a^2} \qquad (14.7\text{-}5)$$

对于宽厚比 $b/t<20$ 的窄平板，要考虑横向剪切效应，对计算结果进行修正。

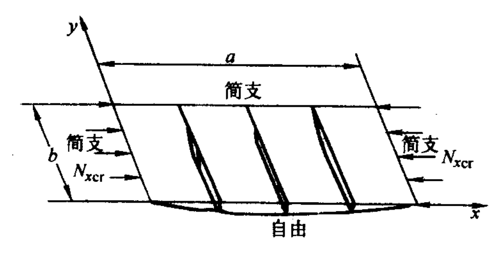


图 14.7-5 单轴压下，三边简支，另一非加载边自由的矩形平板

(6) 双轴压下，四边简支层压平板

四边简支的矩形层压平板，短边受均匀的纵向压力 N_x，长边受均匀的横向压力 N_y 时（图 14.7-6），屈曲载荷的计算公式为

$$N_{xcr}=\frac{\pi^2}{b^2}\left[\frac{D_{11}\left(\frac{b}{a}\right)^4 m^4+2(D_{12}+2D_{66})\left(\frac{b}{a}\right)^4 m^2n^2+D_{22}n^4}{\left(\frac{b}{a}\right)^2 m^2+\varphi n^2}\right]$$

$$N_{ycr}=\varphi N_{xcr} \qquad (14.7\text{-}6)$$

式中，φ 为载荷比，横向压力与纵向压力之比，$\varphi=N_y/N_x$；m 为纵向屈曲半波数；n 为横向屈曲半波数。

计算时，可取 $m=1,2,3\cdots$，和 $n=1,2,3\cdots$，计算相应的一系列的 N_x，其中最小的 N_x 为 N_{xcr}。一般来说取 $n=1$，$m=1$ 即可。

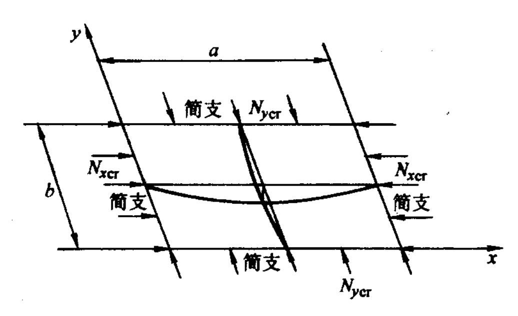


图 14.7-6 双轴压下，四边简支的矩形平板

(7) 剪切载荷下，四边简支或四边固支层压平板

矩形层压平板，四边受均匀的剪力时（图 14.7-7），四边简支和四边固支情况的屈曲载荷均按下式计算

$$N_{xycr}=K_s\frac{\pi^2\sqrt[4]{D_{11}D_{22}^3}}{b^2} \qquad (14.7\text{-}7)$$

式中，K_s 为剪切屈曲载荷系数。

四边简支和四边固支情况的 K_s 不同，可按无量纲参数 α 和 β，分别从图 14.7-8 和图 14.7-9 中查取，$\alpha=\sqrt{D_{11}D_{22}}/D_3$，$\beta=\left(\frac{b}{a}\right)\sqrt[4]{D_{11}/D_{22}}$，$D_3=D_{12}+2D_{66}$。

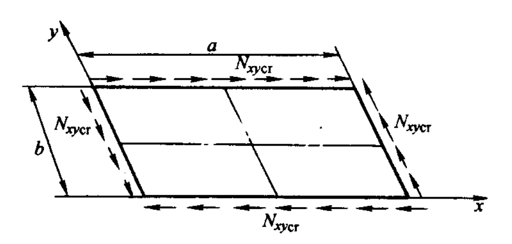


图 14.7-7 剪切下，四边简支/四边固支的矩形平板

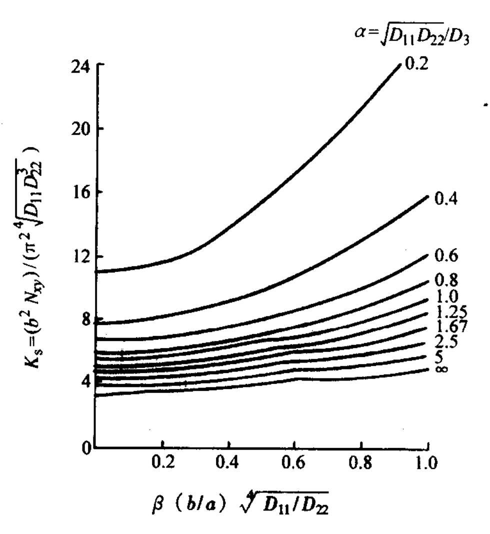


图 14.7-8 四边简支矩形平板的剪切屈曲系数

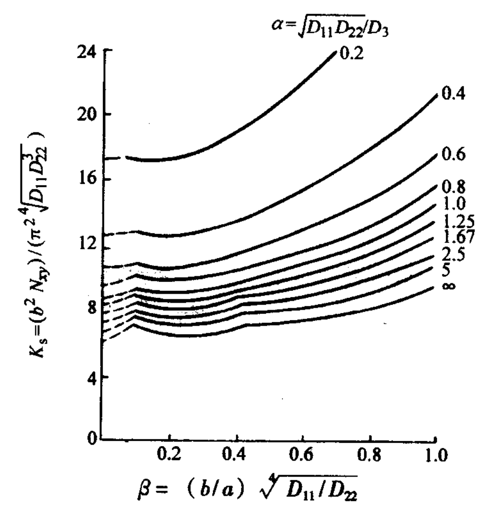


图 14.7-9 四边固支矩形平板的剪切屈曲系数

(8) 压剪复合载荷下，层压平板

正交各向异性的矩形平板，端边受均匀的压剪复合载荷 N_x+N_{xy}，侧边受均匀剪力 N_{xy} 作用时（图 14.7-10），可按如

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

下经验的相关公式估算其屈曲载荷

$$R_x + R_{xy}^2 = 1 \qquad (14.7\text{-}8)$$

式中，R_x，R_{xy} 为载荷比，$R_x = N_x/N_{xcr}^0$，$R_{xy} = N_{xy}/N_{xycr}^0$；$N_{xcr}^0$，$N_{xycr}^0$ 分别为该层压板在单轴压和纯剪切载荷下的屈曲载荷。

可按图 14.7-11 所示方法，计算层压板压剪屈曲的安全裕度 MS：

$$MS = \frac{\overline{ON}}{\overline{OM}} = -1$$

四边支持的层压板在初始屈曲之后，一般还有继续承载的能力，即所谓“后屈曲强度”。这需要与其四边支持的元/构件一起考虑。因此，有关此内容将在本章 1.2 节和 2.3 节中介绍。

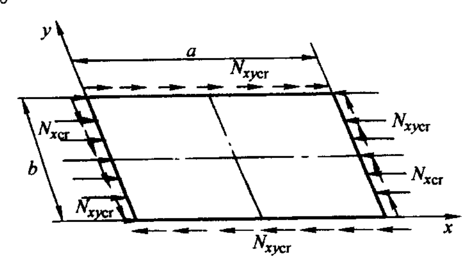


图 14.7-10 压剪复合载荷下的矩形平板

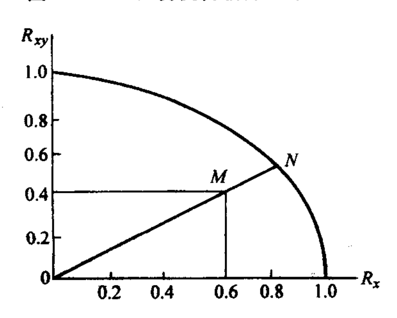


图 14.7-11 确定压剪复合载荷下矩形平板的屈曲安全裕度的示意图

1.2 加筋条的屈曲和压损分析

工程中采用的加筋条大多为层压板条组成的薄壁构件，设计分析时，可将其分解（简化）为两类板条元：一类为一非加载边简支、另一非加载边自由的突缘，可称之为“一边自由”的长板条元；另一类为两非加载边简支的腹板，可称之为“无自由边”的长板条元（图 14.7-12)。对加筋条的屈曲和压损分析，就是对组成它的各板条元分析结果的综合评估。

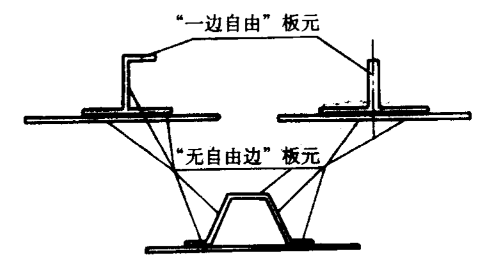


图 14.7-12 “一边自由”和“无自由边”的两类板元的划分

（1）加筋条的局部屈曲分析

这两类板条元的初始屈曲载荷可按本章 1.1 节之（3）和（5）中的公式计算，即“无自由边”的板条元，腹板：

$$N_{xcr} = \frac{2\pi^2}{b^2}\left(\sqrt{D_{11}D_{12}} + D_{12} + 2D_{66}\right) \qquad (14.7\text{-}9)$$

“一边自由”的板条元，突缘：

$$N_{xcr} = \frac{12D_{66}}{b^2} + \frac{\pi^2 D_{11}}{L^2} \qquad (14.7\text{-}10)$$

上式中用加筋条长度 L 取代了原公式中的板长 a。

式（14.7-9）和式（14.7-10）只适用于正交各向异性的层压板，未计及层压板弯扭刚度项 D_{16} 和 D_{26} 的影响，对于实际中大多数均衡对称的层压板是正确的。如果层压板的铺层有些微不均衡、不对称，可用下述公式将它转换成等效的正交各向异性板，用“当量”弯曲刚度 $\overline{D}_{ij}$ 取代上面公式中的 D_{ij} 进行计算。

$$[\overline{D}] = [D] - [B][A]^{-1}[B] \qquad (14.7\text{-}11)$$

式中，$[A]$、$[B]$、$[D]$ 为层压板的面内（拉伸）刚度矩阵、耦合刚度矩阵、弯曲刚度矩阵；$[\overline{D}]$ 为等效正交各向异性板的“当量”弯曲刚度矩阵。

加筋条的屈曲载荷对应于其组成板元中最低的屈曲载荷，称之为加筋条的局部屈曲载荷。可按下面的方法计算：

设在加筋条的 n 个组成板元的初始屈曲应力 σ_{cri} 中，第 k 个板元的屈曲应力 σ_{crk} 最低，其中 $\sigma_{cri} = N_{xcri}/t_i$，$\sigma_{crk} = N_{xcrk}/t_k$。

则加筋条的局部屈曲应力 σ_{cr}^{st} 为

$$\sigma_{cr}^{st} = E_{xc}^{st}\left(\frac{N_{xcrk}}{t_k E_{xck}}\right) \qquad (14.7\text{-}12)$$

式中，N_{xcri} 为第 i 个板元的屈曲载荷；N_{xcrk} 为第 k 个板元的屈曲载荷；σ_{cri} 为第 i 个板元的屈曲应力；σ_{crk} 为第 k 个板元的屈曲应力；E_{xck} 为第 k 个板元的 x 轴向等效压缩弹性模量；

$$E_{xck} = \frac{1}{t_k}\left(A_{11k} - \frac{A_{12k}^2}{A_{22k}}\right)$$

E_{xc}^{st} 为加筋条的 x 轴向等效压缩弹性模量：

$$E_{xc}^{st} = \frac{\sum_{i=1}^{n}\left(A_{11i} - \frac{A_{12i}^2}{A_{22i}}\right)b_i}{\sum_{i=1}^{n} b_i t_i}$$

t_k 为第 k 个板元的厚度；t_i 为第 i 个板元的厚度；b_i 为第 i 个板元的宽度；A_{11k}，A_{12k}，A_{22k} 为第 k 个板元的面内刚度系数；A_{11i}，A_{12i}，A_{22i} 为第 i 个板元的面内刚度系数。

（2）加筋条的压损破坏

加筋条的某一板元初始屈曲后，即外载达到局部屈曲载荷后，它还可以继续承载。局部屈曲之后进入后屈曲阶段的加筋条，随外载（压轴力）增加可能呈两种破坏形式：对于长加筋条，呈“总体失稳破坏”；对于短加筋条，呈“局部压损破坏”，简称“压损”。

对组成加筋条的两类层压板的后屈曲破坏分析，属于几何非线性问题。而且，对于 ±45°铺层百分比较高的层压板，其应力 - 应变曲线在初始屈曲之前就显示出明显的材料非线性。因此，需要采用基于非线性屈曲理论的专门程序分析其“压损”强度。

在初步设计阶段，设计师们不愿、也不可能对层压板大量预选的铺层情况和宽厚比 b/t，进行复杂而冗长的非线性分析计算。所以，较好的办法是采用由试验研究总结出的、半经验的数据和曲线，对压损强度进行预估。

下面首先介绍加筋条压损强度的试验研究情况，然后介绍压损强度的估算方法，最后给出估算长加筋条破坏的办法。

1）加筋条压损试验研究　图 14.7-13 中示出了角形和槽形加筋条在压损破坏时的变形形状。由于组成板元局部屈曲，加筋条剖面在面内发生了歪曲，但整个加筋条（柱）没有挠曲（变弯），各板元间的交线——棱线仍保持为直线。

试验研究是针对组成加筋条的两类典型板元进行的。图

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

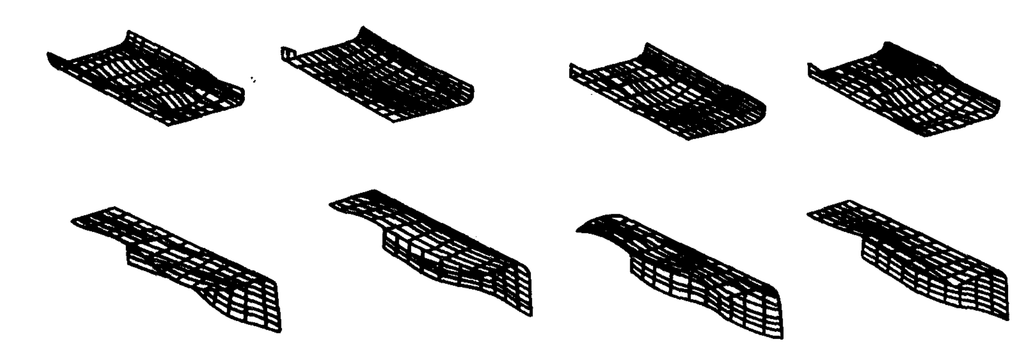


图 14.7-13 角形和槽形加筋条的压损变形情况

14.7-14 和图 14.7-15 中分别给出了"无自由边"和"一边自由"的试件在受轴压下的载荷-位移（端部缩短）曲线。由图可见，初始屈曲（P_{xcr}）后，进入后屈曲阶段的板的刚度显著下降（曲线向下弯曲），当压力达到 P_{xcc} 时，试件压损破坏。

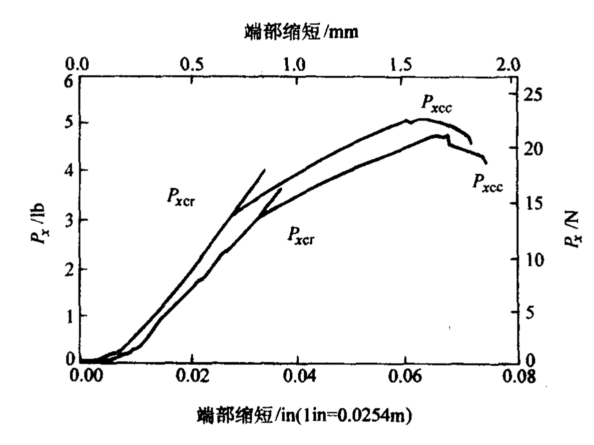


图 14.7-14 "无自由边"板元的载荷-位移曲线

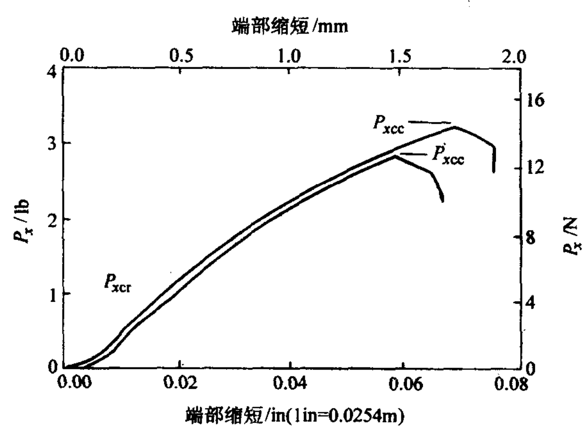


图 14.7-15 "一边自由"板元的载荷-位移曲线

图 14.7-16 和图 14.7-17 分别为由试验得到的"无自由边"和"一边自由"的层压板条的无量纲压损曲线 σ_{cc}/σ_{cu}-b/t。其纵坐标为压损应力 σ_{cc} 与该层压板材料的压缩强度（极限）σ_{cu} 之比；横坐标为层压板的宽厚比 b/t。图 14.7-16 和图 14.7-18 中的压损曲线是仅按层压板的压缩性能进行无量纲处理的，没有反映层压板弯曲刚度的影响。显然，材料的压缩性能相同，而铺层顺序不同（弯曲刚度不同）的层压板的屈曲和压损性能是不同的。因此，图 14.7-16 和图 14.7-17 的曲线没有普遍实用意义。为此，需要对其作进一步改进，以反映层压板铺层顺序（弯曲刚度）的影响。

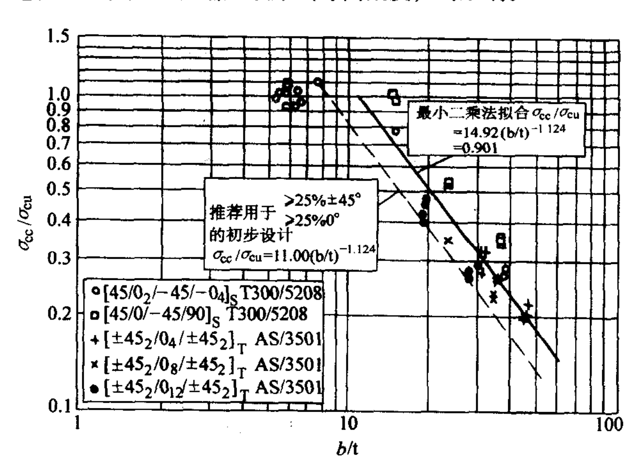


图 14.7-16 "无自由边"板元的压损曲线

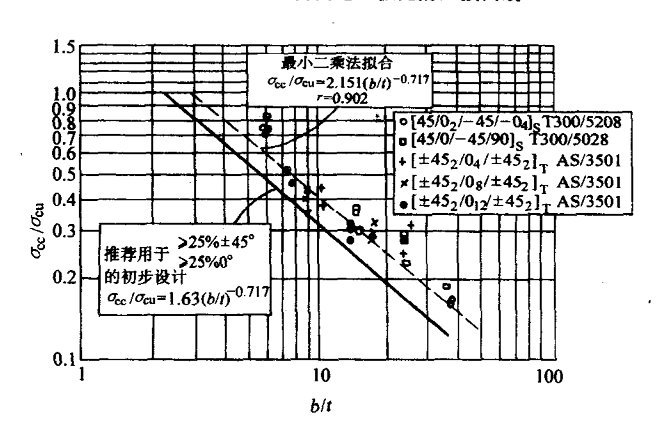


图 14.7-17 "一边自由"板元的压损曲线

图 14.7-18 和图 14.7-19 中给出了经过修正处理的"一边自由"和"无自由边"两类板条元的压损曲线。

其纵坐标用无量纲的压损应力 $\frac{\sigma_{cc}}{\sigma_{cu}}\left(\frac{E_{xc}}{\overline{E}}\right)$ 表示，横坐标的无量纲宽厚比表示为 $\frac{b}{t}\left(\frac{\overline{E}}{E_{xc}}\sqrt{\frac{\sigma_{cu}}{\sqrt{E_{xc}E_{yc}}}}\right)$，其中

$$\overline{E}=\frac{12D_{11}}{t^3}\ (1-\nu_{xy}\nu_{yx}) \tag{14.7-13}$$

式中，D_{11} 为层压板的弯曲刚度系数；ν_{xy}，ν_{yx} 为层压板的泊松比；E_{xc}，E_{yc} 为层压板的纵向（受压方向）和横向的等效压缩弹性模量；b 为层压板宽度；t 为层压板厚度；σ_{cu} 为层压板材料的压缩强度（极限）；σ_{cc} 为层压板压损强度（压损应力）。

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

对于对称铺层的层压板，E_x（E_{xc}）E_y（E_{yc}）、ν_{xy}和ν_{yx}可按下式计算

$$E_x=\frac{1}{t}\left(A_{11}-\frac{A_{12}^2}{A_{22}}\right)$$

$$E_y=\frac{1}{t}\left(A_{22}-\frac{A_{12}^2}{A_{11}}\right)\qquad(14.7\text{-}14)$$

$$\nu_{xy}=\frac{A_{12}}{A_{22}}$$

$$\nu_{yx}=\frac{A_{12}}{A_{11}}$$

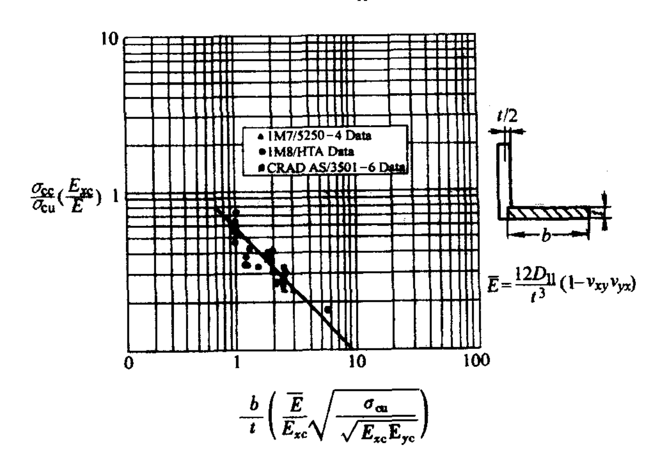


图 14.7-18 "一边自由"板元的改进压损曲线

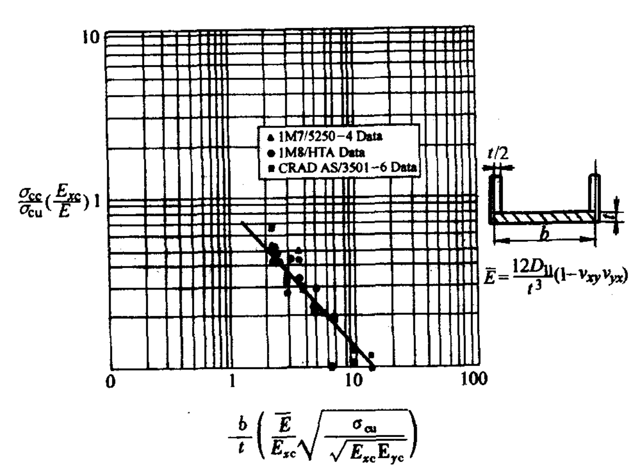


图 14.7-19 "无自由边"板元的改进压损曲线

2）加筋条压损强度的确定　根据上述由试验研究得到的曲线，则可按下面的步骤确定加筋条的压损强度：

① 将加筋条分解成"一边自由"和"无自由边"两类板条元。

② 由图 14.7-18 和图 14.7-19 分别确定各个板条元的压损应力。

在由各板条元的宽厚比 b/t 查取 σ_{cc} 时，除要按式（14.7-13）和式（14.7-14）计算各板条元的 E_x，E_y，ν_{xy}，ν_{yx}和$\bar{E}$之外，还需要确定 σ_{cu}。

③ 层压板的压缩强度（极限）σ_{cu}，或直接由试验确定，或按下式估算

$$\sigma_{cu}=E_{xc}\varepsilon_c$$

式中，E_{xc}为板条元（层压板）沿受压方向的等效弹性模量；ε_c 为复合材料层压板的压缩应变设计许用值。

④ 将加筋板的各组成板条元的压损应力按下式加权求和，即可确定加筋条的压损应力 σ_{cc}^{st}。

$$\sigma_{cc}^{st}=\frac{\sum_{i=1}^{N}\sigma_{cci}b_it_i}{\sum_{i=1}^{N}b_it_i}\qquad(14.7\text{-}15)$$

式中，σ_{cci}为第 i 个板条元的压损应力；b_i 为第 i 个板条元的宽度；t_i 为第 i 个板条元的厚度；N 为组成加筋条的板条元数。

注意，当某个板条元的 σ_{cc}超过其 σ_{cu}时，应取 σ_{cu}进行计算。

3）计算加筋条压损强度时需考虑的几个问题

① 需要指出，图 14.7-18 和图 14.7-19 的试验数据和曲线是根据均匀厚度的加筋条试件的试验得出的。当加筋条的组成板条元的厚度相差较大时，较厚的板条元将对相邻较薄的板条元提供附加"抗力"，使薄板条元的屈曲和压损应力提高，而厚板条元的屈曲和压损应力被降低，综合起来，会使加筋条的屈曲和压损应力受到影响。为此，应对受到影响的板条元的压损应力作适当调整。加筋条的压损应力取决于较危险的、率先屈曲/压损破坏的板条元。

② 对于填充材料的考虑　如图 14.7-20 所示，实际中常用 0°铺层的单向带材料填充加筋条角隅（转角），它可提高加筋条的压损强度。填充材料的承压面积与角隅转角半径的平方成正比，因此，转角半径越大压损强度提高越多。可用下面公式对提高了的压损应力进行估算

$$\bar{\sigma}_{cc}^{st}=\left(\frac{1+\dfrac{E_fA_f}{\sum E_ib_it_i}}{1+\dfrac{A_f}{\sum b_it_i}}\right)\sigma_{cc}^{st}\qquad(14.7\text{-}16)$$

式中，σ_{cc}^{st}为不计填充材料时，加筋条的压损应力；$\bar{\sigma}_{cc}^{st}$为考虑填充材料增强影响时，加筋条的压损应力；A_f 为填充材料的横剖面面积；E_f 为填充材料沿受压方向（纵向）的等效弹性模量。

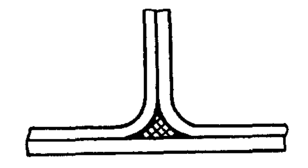


图 14.7-20 加筋条角隅处填充的示意图

③ 长细比的修正方法　随着加筋条长度增加，加筋条可能总体失稳，而不是（局部）压损破坏。下面介绍一种考虑长细比影响，对压损应力修正的工程处理方法。

按受压柱确定加筋条的长细比 L'/ρ。$L'=L/\sqrt{C}$为加筋条的有效柱长，C 为加筋条的端部支持系数，$C=1\sim4$，一般可取 $C=2.0$。ρ 为加筋条剖面的回转半径，按下式计算

$$\rho=\sqrt{\frac{(EI)_{st}}{(EA)_{st}}}\qquad(14.7\text{-}17)$$

式中，$(EA)_{st}$和 $(EI)_{st}$分别为加筋条的拉伸（压缩）刚度和弯曲刚度（参照后面本章第 2.3 节中的式（14.7-23）和式（14.7-24）计算）。

则加筋条的临界应力变为

$$\sigma_{cr}=\sigma_{cc}\left[1-\frac{\sigma_{cc}}{4\pi^2E_{xc}}\left(\frac{L'}{\rho}\right)^2\right]\qquad(14.7\text{-}18)$$

通常情况下，$L'/\rho>12$ 后应作此修正。

④ 图 14.7-21 中给出了"一边自由"和"无自由边"板条的计算初始屈曲应力（图中虚线）和计算压损应力（图中实线）与试验结果的对比情况。可以看出，在 b/t 较大时（即薄板情况），初始屈曲应力的计算值比试验值偏低；而在

b/t 较小时（即厚板情况），初始屈曲应力的计算值比试验值偏高。分析认为，薄板在较低应力水平时就屈曲了，进入后屈曲阶段还可以继续承载，因此，用初始屈曲应力估计其承载能力，会偏于保守。而厚板情况，由于横向剪切效应的影响，降低其承载能力，会使计算偏于危险。

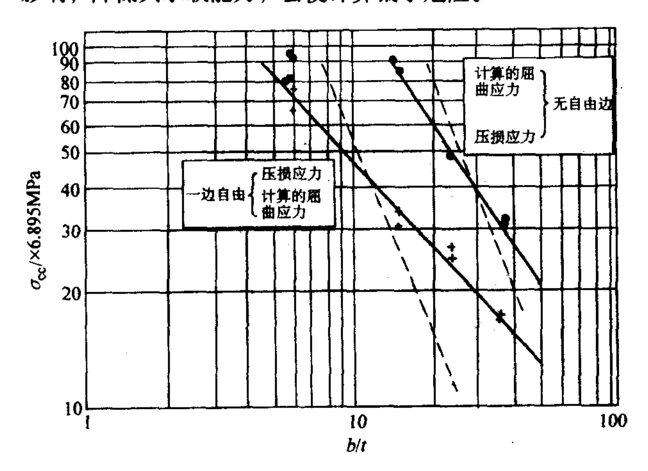


图 14.7-21 “一边自由”和“无自由边”两类板元的初始屈曲应力、压损应力与试验结果比较

综上所述，对加筋条进行稳定性分析时，要综合考虑它的局部屈曲和压损强度。当加筋条的组成板元较薄时，要避免采用过低的初始局部屈曲应力保守地低估了它的承载能力；而当加筋条的组成板元较厚时，采用没考虑横向剪切效应计算的初始局部屈曲应力可能高估加筋条的承载能力。

1.3 加筋板的稳定性分析

加筋板是翼面结构中普遍采用的一类典型构件，用桁条加强蒙皮，以提高其稳定性。设计分析中，通常取两翼肋和两翼梁之间的一段加筋壁板进行整体稳定性分析。为了分析方便，一般的做法是：将其简化成桁条（加筋条）相互平行、各桁条剖面尺寸和材料（铺层情况）相同、等间距排列，并忽略蒙皮的微曲度的“纵向加筋平板”（图 14.7-22）。这种处理方法已为工程界广泛接受。

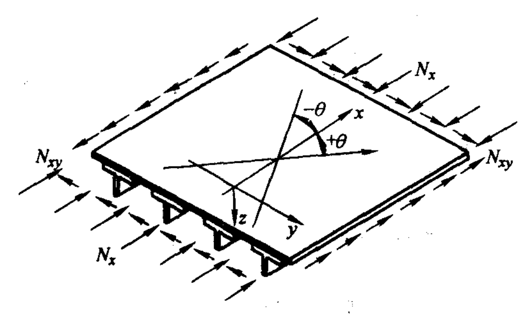


图 14.7-22 加筋层压板简图

加筋板的受载情况主要有：轴压（沿加筋条方向）、剪切，以及轴压和剪切联合作用——压剪复合。

加筋板的失稳失效形式一般可分为：①加筋条间的蒙皮或加筋条局部屈曲；②加筋板总体失稳。对于受轴压的长加筋板，呈宽柱欧拉失稳；③对于受轴压的短加筋板，会发生压损破坏；④前两种形式的组合。

翼面中常用的（中长的）加筋板，一般呈第 4 种失效形式。即，加筋条之间的蒙皮先局部屈曲，进入后屈曲状态，此后，随载荷增加，蒙皮的局部屈曲波逐渐扩展，穿过加筋条，迫使加筋条严重弯扭，从而引起加筋板总体失稳破坏。有时，在总体失稳之前，因蒙皮或加筋条发生了强度破坏，也会使加筋板丧失继续承载的能力。

加筋板的稳定性分析比较复杂，一般要采用有限元编制的专门程序进行计算。可采用的程序较多，如：MSC/NASTRAN、BAFLCP、CPANDA、COMPOSS 等。它们各具特色，有不同的适用范围。其中大多数程序是根据线性屈曲理论编制的，因此只能计算蒙皮和加筋条的局部屈曲载荷，或加筋板的总体屈曲载荷。只有 COMPOSS 程序才能对加筋板后屈曲阶段的承载能力继续进行分析，给出加筋板的极限承载能力。

初步设计时，可采用如下工程简化方法对加筋板的稳定性进行估算：

1) 对于加筋条布置较密的，所谓“密加筋板”，可将加筋条“抹平”，把加筋板等效为“光”板，计算其“总体”屈曲载荷。纵向加筋板等效刚度的计算方法可参见《复合材料结构稳定性分析指南》之附录 A。

2) 对于加筋条间距较大的“稀加筋板”，可分别对加筋条间的蒙皮和加筋条估算初始局部屈曲载荷或压损强度。

加筋条间蒙皮的局部屈曲载荷可按本章 1.1 节的公式计算，首先应将蒙皮四边的支持情况处理成理想的边界（支持）条件。一般，将加筋条/翼肋支持的边界理想为简支边界条件。只有当加筋条/翼肋很强，或为闭剖面的型材时，才可理想为固支边界条件。

在估算加筋条的初始屈曲载荷和压损强度时，一般，把与蒙皮相连的加筋条的下突缘当作两侧边简支的“无自由边”板条元处理。

3) 对整个加筋板进行总体稳定性估算的工程简化方法比较繁冗，不如采用专门程序进行分析。

4) 关于蒙皮或加筋条局部屈曲后加筋板的继续承载能力的分析，目前只有估算轴压下加筋板极限承载能力的工程简化方法。将在本章 2.3 节中介绍。

1.4 铺层顺序对稳定性的影响

结构的稳定性主要取决于结构（自身）的刚度和对它支持的刚度（即边界支持条件）。层压板结构的刚度与铺层顺序密切相关，因此，在铺层设计时需要考虑铺层顺序对稳定性的影响。

(1) 铺层顺序对层压板屈曲的影响

由于层压板的屈曲载荷与铺层顺序之间的相互关系，还与其受载情况、几何尺寸和边界支持条件等有关。因此，确定层压板最佳铺层顺序的通用规则是不存在的。需要针对特定的受载情况、几何尺寸和边界条件进行分析。

为提高层压板的屈曲载荷，在铺层设计时需注意如下问题：

1) 除特殊需要（如气动剪裁要求等）外，一般应采用均衡对称的铺层，使 $B_{ij}=0$ 和 $D_{16}\approx 0$ 及 $D_{26}\approx 0$，以避免拉弯和弯扭耦合引起板挠曲。因为这种挠曲相当于板的初始挠度，会降低屈曲载荷。

2) 对于长方向受压的矩形层压板，将 ±45°铺层优先铺设在板表面附近时，可获得较高的屈曲载荷。

3) 对于短方向受压的矩形层压板，需将 0°铺层优先铺设在板表面附近，才可获得较高的屈曲载荷。

4) 受剪方层压板，最高屈曲载荷出现在 ±45°铺层优先铺设在板表面时。同时要注意，板受正向剪力时的屈曲载荷比受负向剪力时的屈曲载荷低（见图 14.7-23）。这是由于板的 D_{16} 和 D_{26} 引起的。对于正交各向异性的层压板，受正剪和负剪时，板的屈曲载荷没有差别。

对于 D_{16} 和 D_{26} 不为零的对称层压板，可采取使最外面的 45°层的纤维，在剪力合力作用下处于受压的方向，以获得较高的屈曲载荷（图 14.7-24）。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

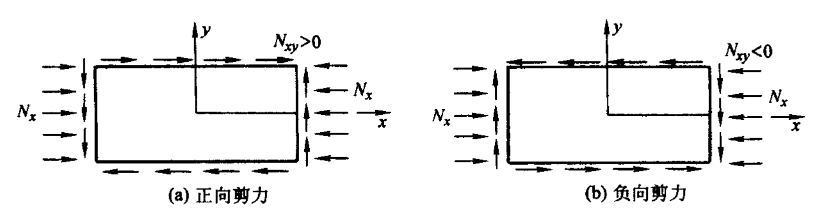


图 14.7-23　受剪板的正向剪力和负向剪力的规定

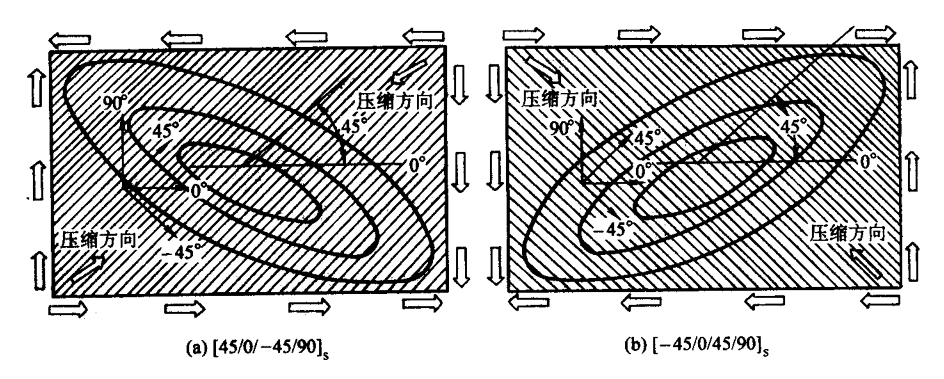


图 14.7-24　45°外层的纤维沿剪力合力压缩方向的示意图

5）D_{16}和D_{26}的影响，当层压板受压剪复合载荷时表现特殊。在本章1.1节中给出了正交各向异性的层压板（$D_{16}=0$，$D_{26}=0$）的压剪屈曲相关公式

$$R_x+R_{xy}^2=1$$

它是在压力和剪力的载荷比R_x和R_{xy}的坐标面上的一条抛物线。

而对于$D_{16}\neq0$和$D_{26}\neq0$的对称层压板，当受压剪复合载荷时，这条压剪屈曲的相关抛物线将产生畸变。由于剪力的作用方向不同（正剪或负剪），将使抛物线产生"凸鼓"或"下凹"。图14.7-25中给出了$D_{16}>0$，$D_{26}>0$的对称层压板在正剪和负剪两种压剪复合载荷作用下的屈曲相关曲线，如图所示：

① 当$D_{16}>0$和$D_{26}>0$时，负向剪力使抛物线产生凸鼓，即提高了轴压屈曲载荷；而正向剪力使抛物线产生下凹，即降低了轴压屈曲载荷。而且，这种影响随D_{16}和D_{26}的增大更加明显。

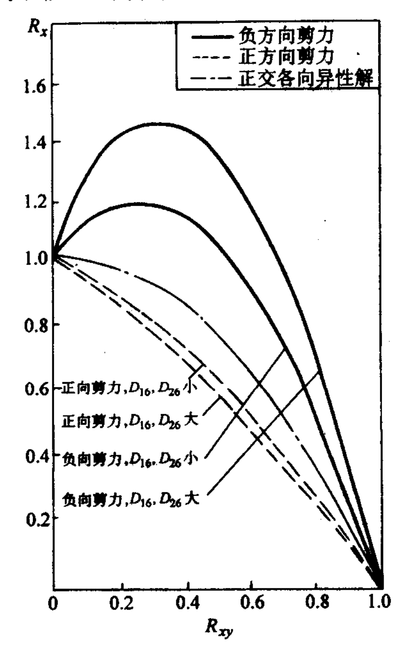


图 14.7-25　$D_{16}>0$和$D_{26}>0$的对称层压板在负剪/正剪和压缩下的压剪屈曲相关曲线

② 当$D_{16}<0$和$D_{26}<0$时，负剪和正剪对屈曲相关曲线的影响正好相反。负向剪力使抛物线下凹，降低轴压屈曲载荷；正剪使抛物线凸鼓，提高轴压屈曲载荷。

研究表明，这种影响还与层压板的长宽比、边界条件和板的纵向和横向弹性模量之比（E_x/E_y）等有关。如：四边固支时，剪力方向（正剪、负剪）的影响比四边简支时大；E_x/E_y愈大，剪力方向的影响越大等。

为了提高屈曲载荷，也可采取使板的45°外层的纤维方向处于（接近）剪力合力的受压方向的方法进行铺层设计。

（2）铺层顺序对加筋条局部屈曲和压损的影响

试验研究表明，将0°铺层铺设在加筋条组成板元（层压板）的表面层附近时，加筋条的局部屈曲和压损载荷最低。

但是，就弯曲刚度而论，加筋条剖面的尺寸的影响可能超过铺层顺序的影响。如，工字形剖面的加筋条的欧拉屈曲载荷主要取决于其腹板和突缘的剖面尺寸，随工字形中间腹板的高度增加，其铺层顺序的影响急剧减小，几乎与铺层顺序无关。

（3）铺层顺序对加筋板稳定性的影响

铺层顺序对加筋板稳定性的影响十分复杂，它与加筋板的失稳失效形式和加筋条对蒙皮的支持情况等有关。

1）如果加筋条不产生局部屈曲和压损破坏，如前所述，它与铺层顺序几乎无关。但加筋板中的蒙皮的屈曲载荷，以及蒙皮屈曲后载荷向加筋条转移和再分配，会受到蒙皮的铺层顺序的明显影响。

2）对于加筋条较强的加筋板受轴压的情况，也许需要考虑，由于蒙皮的横向变形受到限制，而引起的轴压屈曲载荷降低。这是因为，当蒙皮的横向变形（自由膨胀）被加筋条阻止时，板的泊松效应引起了附加横向压力，使蒙皮处于双向压缩状态，因而降低了板的轴向屈曲载荷，其下降程度随蒙皮板的泊松比ν_{yx}增大而愈加明显。ν_{yx}可用下式计算

$$\nu_{yx}=A_{12}/A_{11}$$

式中，A_{11}，A_{12}为蒙皮的面内刚度系数。

在这种情况下进行铺层设计时，应设法降低板的ν_{yx}。一般可采取使90°铺层的比例不小于10%的办法，加以控制。

2　后屈曲概述及后屈曲强度分析

长期以来，工程上采用经典的线性屈曲理论对结构进行稳定性分析。按照这种理论，当结构达到初始屈曲的临界状态时，其法向变形（挠度）突然任意增大，从而丧失了承载的能力。而实践表明，飞机薄壁加筋结构中的蒙皮局部屈曲后，一般仍具有继续承载的能力，即后屈曲强度。因此，按局部的初始屈曲应力作为限制（许用）应力进行设计，没有利用结构的后屈曲强度，不能充分发挥结构的承载潜力。

为了解释采用线性屈曲理论对结构进行稳定性分析的结果与实践间的差异，于是，提出了大挠度非线性屈曲理论，对结构的后屈曲行为展开了深入的理论和试验研究。

由于对结构进行稳定性分析，涉及到较复杂的弹塑理论和数学运算，理论分析复杂。例如，即使采用线性屈曲理论，分析一块简单的对称铺层的矩形层压板，也需要求解高阶偏微分方程。若采用大挠度非线性屈曲理论进行分析，则更加复杂、繁冗。因此，虽然这种力学理论早在 20 世纪初叶就奠定了基础，实际工程中却一直无法采用。直到 20 世纪 60 年代，有限元法与数字电子计算机的出现与迅猛发展，为解决非线性领域的问题提供了必要的物质与技术条件，才使理论研究成果具有了工程实用价值。尤其是近三十年来，结构的后屈曲强度问题引起了工程界的广泛重视，出现了不少应用研究成果，已愈来愈显示出它的工程应用前景。

先进复合材料在结构稳定性设计中的广泛开发应用，很大程度上取决于充分发掘和利用这种材料的结构能承受超过初始屈曲水平的能力。毫无疑问，由于复合材料有较高的“刚度 - 重量”比，为此提供了诱人的潜力。

鉴于大挠度非线性屈曲的理论分析和求解十分复杂和繁冗，下面仅简要介绍采用大挠度非线性屈曲理论对结构的后屈曲特性进行分析的基本概念和例子，然后，介绍工程处理方法。

2.1　后屈曲分析的内容和特点

本节通过大挠度非线性屈曲理论和线性屈曲理论在分析、处理、求解方面的对比，介绍后屈曲问题的基本概念和特点：

1）后屈曲问题是对结构从初始屈曲之后，直至失效破坏的整个行为过程的分析。

线性屈曲理论分析认为，当结构达到初始屈曲的临界状态时，结构挠度变形任意增大，立即丧失了承载能力，因此，求解的只是结构发生初始屈曲的载荷和屈曲模态。

而非线性后屈曲理论求解的是从结构初始屈曲后，一直到失效破坏的整个过程中结构的变形情况和受力情况。既涉及稳定性分析，又涉及强度破坏失效的判别。因此，后屈曲分析把稳定分析和强度问题统一起来了。所以，分析中，还需要考虑诸多因素对结构稳定性和强度的影响，如：冲击损伤、初始缺陷、温湿环境、材料破坏准则等的影响。

2）对结构进行后屈曲分析时，需要考虑大变形的影响，以准确描述其平衡状态和受力特性。

线性屈曲理论分析是在未受载结构的初始位置和形状上建立平衡方程的，因此，没有反映结构变形对平衡状态的影响。

而实际中，结构一受力就产生了变形，初始屈曲后结构进入了大变形状态，非线性屈曲理论分析要求在结构受载过程中、不断改变了的位置和形状上建立平衡方程，准确地描述结构的受力状态，因此，才能真实地反映结构的受力特性。

3）后屈曲的分析计算是针对结构在外载不断增加的每一时刻进行的，计算中要根据前一时刻的变形后结构的刚度，以及位置和形状不断修改（重新建立）平衡方程，因此，需要反复迭代求解。而且，在求解过程中，为了判断是否会发生强度破坏，同时还需要了解结构的受力情况。

4）采用有限元法对结构进行线性屈曲的分析，可归结为求解一组线性代数方程组的系数矩阵行列式等于零的特征值问题。

而采用有限元法进行非线性屈曲分析时，需要求解非线性代数方程组，因此，要进行反复迭代求解。而且，其计算精度和收敛性往往不易把握，所以，非线性分析的计算方法也形成了一个专门的研究领域。

2.2　层压板和加筋层压板的后屈曲特性

近来，国内外已陆续编制和推出了较实用的、采用非线性屈曲理论对结构进行后屈曲分析的程序。如 ABAQUS、ADINA、ANSYS、ASKA、和 MARC 等，以及我国自行研制的“复合材料结构屈曲、后屈曲和破坏分析专用软件”COMPOSS。

下面给出由 COMPOSS 程序计算的复合材料层压板、加筋层压板的后屈曲阶段的理论分析曲线（路径），以示其后屈曲特征。

图 14.7-26 为四边简支的复合材料层压方板和各向同性的金属方板，在轴压 N_x 下的载荷-挠度曲线（N_x/N_{xcr}-w_c/t）。N_{xcr} 为板的初始屈曲载荷，w_c 为板中心点的法向位移（挠度），t 为板厚。可以看出，初始屈曲后，随挠度增大，板具有相当大的继续承载能力。

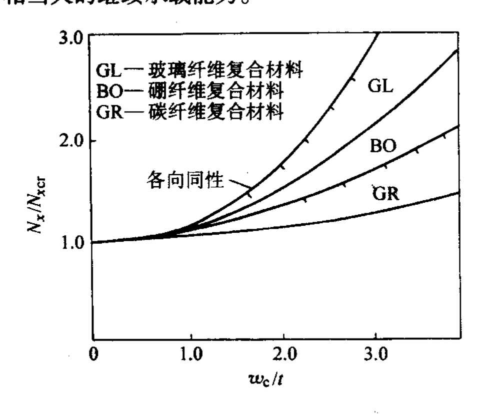


图 14.7-26　轴压下，四边简支层压方板和金属方板的载荷-挠度曲线

图 14.7-27 为四边简支的复合材料层压方板（铺层为 $[\pm45]_{ns}$）和金属方板，在纯剪 N_{xy} 下的载荷-挠度曲线（$N_{xy}b^2/E_xt^3$-w_c/t）。b 为板宽，t 为板厚，E_x 为板沿 x 方向的弹性模量，w_c 为板中心点挠度。可以看出，正向剪力和负向剪力作用下，层压板的后屈曲性能不同。

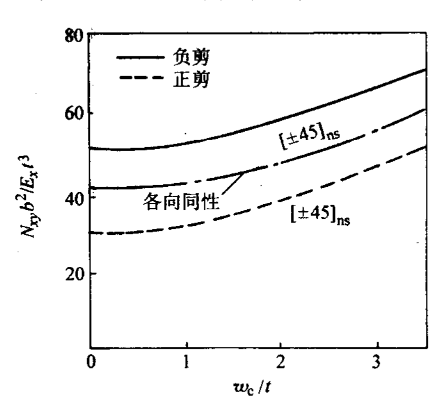


图 14.7-27　剪切下，四边简支层压方板和金属方板的载荷-挠度曲线

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

图 14.7-28 为四边固支的复合材料层压方板，铺层为 $[\theta/-\theta/\theta/-\theta]_s$，在轴压 N_x 下的后屈曲破坏路径的示意图（N_x/N_{xcr}-w_c/t）。图中实线为没考虑内部损伤时的计算路径，虚线为考虑了内部损伤的计算路径。由图可见，$\theta=15°$和 $\theta=30°$的层压板的破坏是逐渐发生的（虚线逐渐向下变弯）；而 $\theta=45°$的层压板的破坏是突然发生的（虚线突然向下弯折）。分析认为，前者主要由受拉纤维引起的破坏，后者主要由受拉（压）基体引起的破坏。

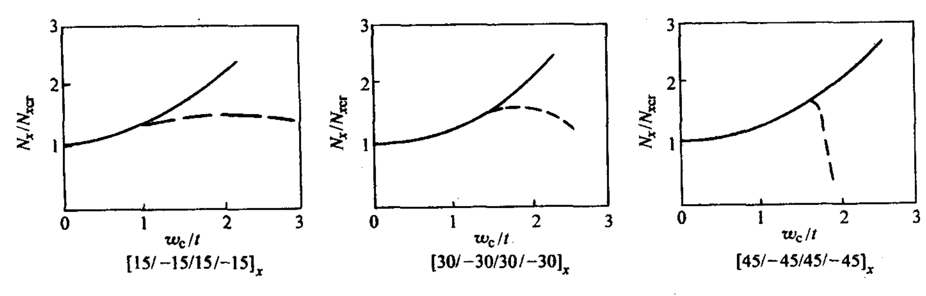


图 14.7-28 四边固支层压方板，在 $\theta=15°$，30°，45°三种铺层时，轴压下的破坏路径

图 14.6-29 为复合材料纵向加筋层压板，蒙皮铺层 $[\pm45/90/0]_{2s}$，两端固支受轴压 N_x，两侧边简支，载荷-挠度曲线（N_x-w_c）（取自 NASA 报告）。w_c 为蒙皮中心点的挠度。图中给出了分别按稀网格划分（实线）和按密网格划分（虚线）的理论计算曲线和试验测量点（三角形点）。可见，理论计算值与试验结果相差较大。分析认为，理论分析和试验中，如果对加筋层压板的几何初缺陷、内部损伤和边界条件处理不当，都会给理论计算和试验结果带来误差。

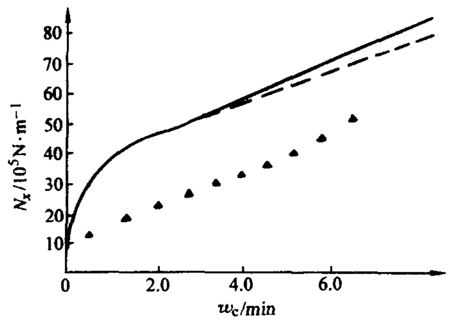


图 14.7-29 纵向加筋层压板，轴压下的载荷-挠度曲线

2.3 后屈曲强度的工程处理方法简介

对于翼面结构中的复合材料层压板和加筋层压板，后屈曲分析的重点是挖掘其初始屈曲以后的继续承载能力（求破坏载荷），以提高结构（使用）效率，达到进一步减轻重量的目的。

虽然已有了较实用的分析程序，但由于影响计算结果的因素太多，如：几何初始缺陷和材料内部损伤难以恰当处理；强度破坏准则的适用情况尚需进一步考核；反复迭代求解中的收敛性、精度的控制需要使用者具备足够的专业知识和解题经验，初始参数需要反复调整才能合适确定。此外，还有在有限元分析中存在的共同问题：元素选择、模型简化、网格划分、边界条件处理等。给在工程中普遍应用带来较大困难。因此，需要寻求与试验研究相合的工程处理方法。

目前，仅对于受轴压的层压板和加筋板结构形成了较实用的工程处理方法，如：

1）对于蒙皮/层压板的后屈曲承载能力，采用“有效宽法”估算；

2）对于加筋条的后屈曲承载能力，采用由试验得到的“压损曲线”估算；

3）对于加筋板的后屈曲承载能力，采用“分段处理法”和“有效宽法”估算。

而对于受剪切和受压剪复合载荷的情况，尚缺乏试验研究数据。

故下面只介绍在轴压载荷作用下的层压板、加筋条和加筋层压板的后屈曲承载能力的工程处理方法。

1）层压板的后屈曲承载能力的估算方法　两端均匀受压、两侧边由加筋条支持的层压板（蒙皮），初始屈曲后，板中部的压应力的分布逐渐变得不均匀，在靠近未屈曲的加筋条附近的应力，仍然随作用压力的增加而增加，而在板中间部分的应力的增加减缓。试验测量结果表明，板的应力的横向分布呈图 14.7-30 所示形式。参照对金属板的处理方法，引入“有效宽度”（或称“减缩宽度”），用减缩了的板宽 b_e 乘以作用的压力 N_x，可以估算应力分布改变了的板在后屈曲段阶的承载能力。b_e 称为板的“有效宽度”。

$$b_e=\varphi b \tag{14.7-19}$$

式中，b 为板宽，φ 为板的“有效宽度系数”，可由试验确定。

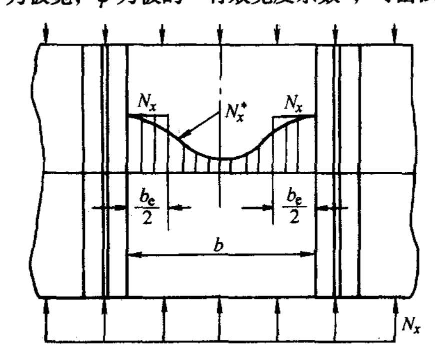


图 14.7-30 加筋条之间的蒙皮局部屈曲后的应力分布情况

在第 3）节中，将结合加筋板的后屈曲承载能力估算，给出层压板的有效宽度 b_e 的计算公式。

2）加筋条后屈曲承载能力的估算方法　在对加筋条的屈曲和压损分析中，采用将加筋条划分成两类板元的方法，通过试验研究得到了这两类板元在屈曲后发生压损破坏的“压损曲线”。对加筋条各组成板元的压损应力加权求和即可估算加筋条的后屈曲承载能力。

3）加筋板后屈曲承载能力的估算方法　介绍两种基于试验研究的工程估算方法。

① 分段处理法　参照对金属加筋板的处理方法，将受轴压的加筋板按长细比（L'/ρ）划分成短板、中长板和长板三个区段（见图 14.7-31）。

加筋板的长细比 L'/ρ 中，$L'=L/\sqrt{C}$为加筋板的有效柱长，C 为加筋板的端部支持系数，$C=1\sim4$，一般可取 $C=2.0$。ρ 为加筋板剖面的回转半径，按下式计算

$$\rho=\sqrt{\frac{(EI)}{(EA)}}$$

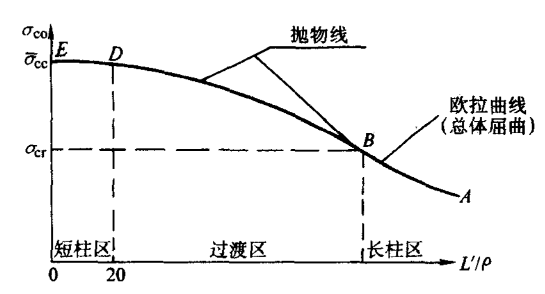


图 14.7-31　纵向加筋层压板，轴压下承载能力分段处理曲线

式中，(EA) 和 (EI) 分别为加筋板的拉伸（压缩）刚度和弯曲刚度［按下面的式（14.7-23）和式（14.7-24）计算］。

根据试验研究和力学分析：

a）在 $D-E$ 区段的短板呈"压损破坏"。$0<L'/\rho\leqslant 20$ 的加筋板属短板区段；

b）在 $B-A$ 区段的长板呈总体失稳破坏；

c）在 $D-B$ 区段的中长板，破坏之前加筋条间的蒙皮或加筋条先发生了局部屈曲，需要考虑后屈曲的承载能力。

$D-E$ 区段和 $D-B$ 区段之间由 $L'/\rho=20$ 界定；$D-B$ 区段和 $B-A$ 区段之间的分界点 B，由加筋条之间的蒙皮的初始屈曲应力确定。

实际结构中的加筋板大多属于中长板，因此是加筋板后屈曲承载能力分析的重点。试验结果表明，在这一区段 $(D-B)$ 的加筋板的后屈曲承载能力，即平均破坏应力，可以用一条抛物线拟合。抛物线的顶点为 D，另一点为 B。因此，可按下式估算加筋板的后屈曲承载能力

$$\bar{\sigma}_{co}=\left[1-\left(1-\frac{\sigma_{cr}}{\bar{\sigma}_{cc}}\right)\frac{\sigma_{cr}}{\sigma_{r}}\right]\bar{\sigma}_{cc} \qquad (14.7\text{-}20)$$

式中，$\bar{\sigma}_{co}$ 为加筋板的平均破坏应力；$\bar{\sigma}_{cc}$ 为这类短加筋板 $(0<L'/\rho\leqslant 20)$ 的平均压损破坏应力；σ_{cr} 为加筋条间蒙皮或加筋条的初始局部屈曲应力；σ_r 为不考虑蒙皮或加筋条局部屈曲后刚度降的影响时，计算的加筋板总体失稳应力（当加筋条多于四根时，可不考虑加筋板侧边的支持影响，按宽柱的欧拉公式计算）。

初步设计时，上式还可化简。即取 $\sigma_{cr}\approx\bar{\sigma}_{cc}/2$，$\sigma_r=\pi^2\bar{E}_x/(L'/\rho)^2$，用下面的简化公式作初步估算

$$\bar{\sigma}_{co}=\bar{\sigma}_{cc}-(\bar{\sigma}_{cc})^2(L'/\rho)^2/(4\pi^2\bar{E}_x) \qquad (14.7\text{-}21)$$

式中，$\bar{E}_x$ 为加筋板 x 方向的等效弹性模量，$\bar{E}_x=EA/A$；ρ 为加筋板剖面的回转半径；L' 为加筋板的有效柱长；A 为加筋板的剖面面积；EA 为加筋板 x 方向的拉伸（压缩）刚度。

一般可将加筋板剖面划分成由 m 个对称层压板元（蒙皮也当作一个板元）组成的计算模型（图 14.7-32），则可按下式计算 A，(EA) 和 (EI)。

$$A=\sum_{i=1}^{m}b_it_i \qquad (14.7\text{-}22)$$

$$(EA)=\sum_{i=1}^{m}\left(A_{11i}-\frac{A_{12i}^2}{A_{22i}}\right)b_i \qquad (14.7\text{-}23)$$

$$(EI)=\sum_{i=1}^{m}\left[\left(A_{11i}-\frac{A_{12i}^2}{A_{22i}}\right)b_i(z_i-z_c)^2+\left(D_{11i}-\frac{D_{12i}^2}{D_{22i}}\right)b_i\right] \qquad (14.7\text{-}24)$$

式中，b_i 为第 i 个板元宽度；t_i 为第 i 个板元厚度；A_{11i}，A_{12i}，A_{22i} 为第 i 个板元的面内刚度系数；D_{11i}，D_{22i}，D_{12i} 为第 i 个板元的弯曲刚度系数；(z_i-z_c) 为第 i 个板元剖面中心至中性轴距离；z_c 为加筋板剖面中性轴位置（距计算参考轴的距离）。

$$z_c=\frac{\sum_{i=1}^{m}E_{xi}b_it_iz_i}{\sum_{i=1}^{m}E_{xi}b_it_i}$$

式中，E_{xi} 为第 i 个板元 x 方向的等效弹性模量，$E_{xi}=\frac{1}{t_i}\left(A_{11i}-\frac{A_{12i}^2}{A_{22i}}\right)$；$z_i$ 为第 i 个板元剖面中心距计算参考轴的距离。

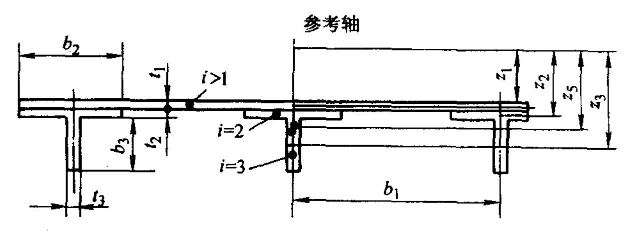


图 14.7-32　纵向加筋层压板划分成板元的示意图

一般，式（14.7-24）中的第二项与第一项相比可以忽略不计，详见《复合材料结构稳定性分析指南》附录 A。

② 有效宽度法　对于破坏之前蒙皮先发生局部屈曲的加筋板，也可采用"有效宽度"的概念，估算蒙皮的后屈曲承载能力。按加筋条的屈曲或压损破坏时的应变，估算加筋板的破坏载荷。

设加筋板有 n_1 个蒙皮，有 n_2 个等间距排列的几何尺寸、材料性能等均相同的加筋条，则可按下式估算其后屈曲承载能力。

$$P=(n_1b_etE_x^s+n_2FE_x^{st})\varepsilon_b \qquad (14.7\text{-}25)$$

式中，P 为加筋板的破坏载荷；E_x^s 为蒙皮 x 方向的等效弹性模量，$E_x^s=\frac{1}{t}\left(A_{11}-\frac{A_{12}^2}{A_{22}}\right)$；$E_x^{st}$ 为加筋条 x 方向的等效弹性模量；t 为蒙皮厚度；F 为加筋条剖面面积；ε_b 为加筋条的屈曲或压损应变；b_e 为蒙皮的有效宽度；A_{11}，A_{12}，A_{22} 为蒙皮的面内刚度系数。

计算 E_x^{st} 和 F 时，可将加筋条划分成 m 个对称层压板元，则

$$E_x^{st}=\frac{1}{F}\sum_{i=1}^{m}\left(A_{11i}-\frac{A_{12i}^2}{A_{22i}}\right)b_i$$

$$F=\sum_{i=1}^{m}b_it_i$$

式中，b_i 为加筋条中第 i 个板元宽度；t_i 加筋条中第 i 个板元厚度；A_{11i}，A_{12i}，A_{22i} 为加筋条中第 i 个板元的面内刚度系数。

加筋条之间蒙皮的有效宽度 b_e 按下式计算

$$b_e=\varphi b$$

$$\varphi=\xi+(1-\xi)\varepsilon_{cr}^s/\varepsilon_b$$

$$\xi=1-2/\left[3+\eta\left(\frac{a}{b}\right)^4\right] \qquad (14.7\text{-}26)$$

式中，a，b 为加筋条间蒙皮的长度和宽度；φ 为加筋条间蒙皮的有效宽度系数；ε_{cr}^s 为蒙皮的局部屈曲应变；ε_b 为加筋条的屈曲应变；η 为蒙皮的各向异性度，$\eta=A_{22}/A_{11}$。

另外，加筋条之间蒙皮的有效宽度还可以按下式计算

$$b_e=\frac{b}{2}\left(1+\frac{\sigma_{cr}^s}{\sigma_{cc}^f}\right) \qquad (14.7\text{-}27)$$

式中，b_e 为加筋条间蒙皮的有效宽度；b 为加筋条间蒙皮的宽度；σ_{cr}^s 为蒙皮的局部屈曲应力；σ_{cc}^f 为与蒙皮相连的加筋条底突缘的压损应力。

如果采用式（14.7-27）计算 b_e，估算加筋板破坏载荷 P 时，式（14.7-25）中的 ε_b 要相应地取为加筋条的压损应变 ε_{cc}^{st}

$$\varepsilon_b=\varepsilon_{cc}^{st}=\sigma_{cc}^{st}/E_x^{st} \qquad (14.7\text{-}28)$$

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

式中 σ_{cc}^{*} 可按 1.2 节中的方法［式（14.7-15）］确定。

3 夹层结构的屈曲分析

（1）夹层板的总体屈曲分析

对夹层结构的总体屈曲分析可采用有限元法。它适合于复杂情况。有限元屈曲分析时，应注意以下几点：

1）模型网格的分割　网格分割以能给出失稳模态为原则，芯子厚度方向取"单层"体元，其余与应力分析无区别；

2）边界支持条件的模拟　如图 14.7-33 所示。

四边简支：所有边界 AB，BC，CD，DA 上各点 $w_i=0$

角点 $u_A=v_A=0, v_B=0$（或 $u_A=v_A=0, u_D=0$）

四边固支：所有边界 AB，BC，CD，DA 上各点 $w_i=0$，$\theta_{xi}=\theta_{yi}=0$

$u_A=v_A=0$，$v_B=0$（或 $u_D=0$）

对于其他边界支持条件可作类似处理。

当为弹性边界支持时，对应的 w 及转角 θ_{xi}，θ_{yi} 由弹性支持的刚度给出，如：

固支边 θ_{xi} 或 θ_{yi} 为 0；简支边 $w_i=0$ 或为弹性支持刚度。

3）外载施加如图 14.7-33 所示。将面内外载 N_x，N_y，N_{xy} 分到各边的节点上（上，下对应点相同），若外载沿各边变化时，各节点上的载荷可不等。

4）失稳临界载荷

$$N_{icr}=\lambda_{min}N_i$$

式中，λ_{min} 为最小特征值；N_i 为按设计载荷分析得到的应力。

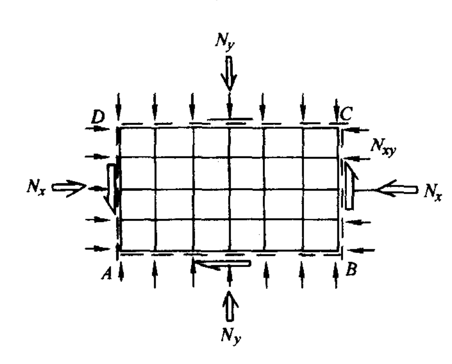


图 14.7-33　有限元网格

（2）夹层板的局部屈曲分析

对夹层板进行局部屈曲分析时，可把面板看作是支持在芯子为弹性基础上的梁，弹性基础具有芯子的弯曲刚度和剪切刚度。

夹层板的局部屈曲破坏模式分为三类：层压面板破坏、芯子破坏、界面破坏。

层压面板破坏模式又分为：单层失稳，面板格间皱折，层压面板失稳；

芯子破坏模式又分为：夹芯压塌破坏，夹芯剪切破坏；

夹芯和面板的界面破坏指板芯脱胶。

下面分别介绍各种破坏模式的计算方法。

1）单层失稳

$$\frac{\sigma_{jcr}}{G_z}=\begin{cases}\xi_j(2-\xi_j) & \xi_j<1\\ 1 & \xi_j>1\end{cases}\quad (j=x,\ y,\ xy)\qquad(14.7\text{-}29)$$

式中，σ_{jcr} 为单层屈曲应力，$j=x$，y，xy，分别为沿 x，y 方向的压缩屈曲应力和剪切屈曲应力；G_z 为层间剪切模量；ξ_j 为刚度参数，$\xi_j=\frac{\sqrt{DB_j}}{S_j}$，$j=x$，$y$，$xy$；$B_j$ 为基础刚度，$B_j=\frac{L_jbE_z}{t'}$，$j=x$，y，xy；D 为弯曲刚度，$D=\frac{\pi d_f^4E_fb}{64W_f}$；$S_j$ 为剪切刚度，$S_j=\frac{bt'G_z}{L_j}$，$j=x$，y，xy。对于一般碳纤维单向带：d_f 为纤维直径，推荐取 0.007 mm；W_f 为纤维间距，推荐取 0.005 842 mm；E_f 为纤维弹性模量，推荐取 255 162 MPa；E_z 为复合材料面板法向拉伸模量，推荐取 $E_z=0.5(E_{22T}+E_{22C})$；L_j 为沿载荷方向的铺层有效比例 $j=x$，y，xy，计算公式为

$$L_x=SPL0+SPL9\times\frac{E_{22C}}{E_{11C}}+0.5\times SPL45\times(1+2.5\times\frac{E_{22C}}{E_{11C}})$$

$$L_y=SPL9+SPL0\times\frac{E_{22C}}{E_{11C}}+0.5\times SPL45\times(1+2.5\times\frac{E_{22C}}{E_{11C}})$$

$$L_{xy}=SPL45\times(1+\frac{E_{22C}}{E_{11C}})+0.25\times(SPL0+SPL9)\times(1+2.5\times\frac{E_{22C}}{E_{11C}})\qquad(14.7\text{-}30)$$

式中，$SPL0$ 为 0°方向纤维百分比例；$SPL9$ 为 90°方向纤维百分比例；$SPL45$ 为 45°方向纤维百分比例，$SPL45=0.5\times(1-SPL0-SPL9)$；$t'$ 为单层平均厚度。

2）面板失稳　面板失稳是指面板受面内压（或剪）时的局部屈曲，下述公式也适用于受弯夹层结构（如全高度翼面）的受压面的局部失稳分析。

可采用式（14.7-29）计算面板失稳，但其中的参数 D，S 和 B 的计算要作如下更改：

基础刚度 B

$$B=\frac{2E_c}{t_c}\qquad(14.7\text{-}31)$$

面板的弯曲刚度 D_j，$j=x$，y，xy

$$D_{ij}=\int_{-0.5t_f}^{0.5t_f}Q_{ij}^{(K)}z^2\mathrm{d}z\quad(i,j=1,2,6)$$

$$D_x=D_{11}$$
$$D_y=D_{22}\qquad(14.7\text{-}32)$$
$$D_{xy}=0.25(D_{11}+D_{22})+0.5(D_{12}+2D_{66})$$

剪切刚度 S_j，$j=x$，y，xy

$$S_x=\frac{D_{11}^2}{DEN1}$$
$$S_y=\frac{D_{22}^2}{DEN2}\qquad(14.7\text{-}33)$$
$$S_{xy}=\frac{D_{xy}^2}{\sqrt{DEN1\times DEN2}}$$

式中

$$DEN1=\sum_1^N CA(i)\times t(i)/G_{13}$$

$$DEN2=\sum_1^N CB(i)\times t(i)/G_{13}$$

$$CA(i)=\sum_1^i Q_{11}(k)\times AB2(k)\times t(k)$$
$$i_{max}=N;k=1,2,\cdots i$$

$$CB(i)=\sum_1^i Q_{22}(k)\times AB2(k)\times t(k)$$
$$i_{max}=N;K=1,2,\cdots i$$

$$AB2(k)=0.5\times h+(t_f-\sum_1^{k-1}t(i)-0.5\times t(k))$$
$$k=1,2,\cdots N$$
$$Q_{11}(k)=m(k)\times E_L(k)$$
$$Q_{22}(k)=m(k)\times E_T(k)$$
$$m(k)=(1-v_{LT}(k)\times v_{TL}(k))^{-1}$$

3）面板格间皱折　可按下述经验公式计算：

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

$$\sigma_{cr} = 2\frac{E'_f}{\lambda}\left(\frac{t_f}{S_c}\right)^2 \qquad (14.7\text{-}34)$$

式中，$E'_f=\sqrt{E_{1f}E_{2f}}$；$\lambda = 1-\nu_{12}\nu_{21}$；$E_{1f}$，$E_{2f}$为面板沿 x，y 方向的临界压应力和临界剪应力两正交轴的弹性模量；t_f 为面板厚度；S_c 为蜂窝芯格尺寸（芯格内切圆直径）。

4）夹芯剪切破坏

$$\sigma_{xcr} = \frac{V_x}{1+\dfrac{\delta_0\times B_7\times\sqrt[4]{B/D_{11}}}{t_c\times\tau_{13b}}} \qquad (14.7\text{-}35)$$

$$\sigma_{ycr} = \frac{V_y}{1+\dfrac{\delta_0\times B_8\times\sqrt[4]{B/D_{22}}}{t_c\times\tau_{23b}}} \qquad (14.7\text{-}36)$$

$$\sigma_{xycr} = \frac{V_{xy}}{1+\dfrac{\delta_0\times\sqrt{B_7\times B_8}\times\sqrt[4]{B/D_{xy}}}{t_c\times\sqrt{\tau_{13b}\times\tau_{23b}}}} \qquad (14.7\text{-}37)$$

$$B_7 = DD_{11}^2/DDEN1$$

$$B_8 = DD_{22}^2/DDEN2$$

式中，DD_{11}和 DD_{22} 为复合材料面板的折算弯曲刚度系数，折算刚度的计算公式为

$$[DD]=[D]-[B][A]^{-1}[B]$$

$$B_{ij} = \int_{-0.5t_f}^{0.5t_f} Q_{ij}^{(K)} z\,dz \quad (i,j=1,2,6)$$

$$A_{ij} = \int_{-0.5t_f}^{0.5t_f} Q_{ij}^{(K)}\,dz \quad (i,j=1,2,6)$$

式中，$DDEN1 = 2\times DEN1 + CA\ (N)^2\times\frac{t_c}{G_{C13}}$；$DDEN2 = 2\times DEN2 + CB\ (N)^2\times\frac{t_c}{G_{C23}}$；$\delta_0$ 为面板初始波幅；τ_{13b}为蜂窝芯法向剪切强度；τ_{23b}为蜂窝芯法向剪切强度；V_x 为面板总体失稳临界应力、面板失稳临界应力、铺层失稳临界应力、面板格间失稳临界应力等应力中的最小值，X 方向压缩；V_y 为面板总体失稳临界应力、面板失稳临界应力、铺层失稳临界应力、面板格间失稳临界应力等应力中的最小值，Y 方向压缩；V_{xy}为面板总体失稳临界应力、面板失稳临界应力、铺层失稳临界应力、面板格间失稳临界应力等应力中的最小值，剪切。

5）夹芯压塌

$$\sigma_{jcr} = \frac{V_f}{1+B\dfrac{\delta_0}{\sigma_{cc}}} \quad (j=x,\ y,\ xy) \qquad (14.7\text{-}38)$$

式中，σ_{cc}为蜂窝夹芯压缩强度；δ_0，B，V_j，$j=x$，y，xy 意义见前。

6）夹芯和面板界面失效破坏

$$\sigma_{jcr} = \frac{V_j}{1+B\dfrac{\delta_0}{\sigma_{bt}}} \quad (j=x,\ y,\ xy) \qquad (14.7\text{-}39)$$

式中，σ_{bt}为夹芯面板的胶接强度；δ_0，B，V_j，$j=x$，y，xy 意义见前。

上述局部屈曲分析已编制了计算软件 BUCKLSCP。

编写：童贤鑫（中国飞机强度研究所）

第8章　连接设计与分析

相对金属结构而言，复合材料虽然可以提高结构的整体性，但是由于设计、工艺和使用维护等方面的需要或限制，还是必须安排一定的设计和工艺分离面、维护口盖和多种外挂接口等。这些部位的载荷传递必须有相应的连接方式来解决，所以连接设计在复合材料结构中是必不可少的关键环节。

连接部位通常是结构的薄弱环节，是结构设计最富有挑战性的任务之一，对于各向异性的复合材料结构更是如此。这是因为连接区域含有结构形状的各种间断，通常是材料的不连续，由此总是导致局部的应力集中。复合材料的应力集中不仅比金属严重而且也更复杂。金属的应力集中只与几何形状有关，而复合材料的应力集中不仅与几何形状有关，还与铺叠方式有关。

影响复合材料连接强度的因素要比金属复杂得多。例如，连接强度与铺叠方式、载荷方向和环境影响等多种因素密切相关；连接的失效模式多而且预测强度较困难等等。这些特点决定了复合材料连接强度问题变得更复杂，解决更困难，必须予以足够的重视。

本章针对复合材料层压板的连接，主要介绍胶接和机械连接。用于夹层结构的镶嵌件等特殊连接方式请参阅《复合材料连接手册》（谢鸣九主编，北京：航空工业出版社，1995）第9章。

1　复合材料连接特点

1.1　胶接连接特点

胶接连接的优点如下：

1）无钻孔引起的应力集中，基本层压板强度不下降；

2）零件数目少，结构轻，连接效率高；

3）抗疲劳、密封、减振及绝缘性能好；

4）有阻止裂纹扩展作用，破损安全性好；

5）能获得光滑气动外形；

6）不同材料连接无电偶腐蚀问题。

胶接连接的缺点如下：

1）缺少可靠的无损检测方法，胶接质量控制比较困难；

2）胶接强度分散性大，剥离强度较低，难以传递大的载荷；

3）胶接性能受湿、热、腐蚀介质等环境影响大，存在一定老化问题；

4）胶接表面在胶接前需作特殊的表面处理，工艺要求严格；

5）被胶接件之间配合公差要求严，需加温加压固化设备，修补较困难；

6）胶接是永久连接，胶接后不可拆卸。

1.2　机械连接特点

机械连接的优点如下：

1）便于检查质量、保证连接的可靠性；

2）在制造、更换和维修中可重复装配和拆卸；

3）对零件连接表面的准备及处理要求不高；

4）无胶接固化产生的残余应力；

5）受环境影响较小。

机械连接的缺点如下：

1）由于复合材料的脆性和层压板的各向异性，层压板制孔后导致孔周的局部应力集中，降低了连接效率；

2）为了弥补基本层压板制孔后强度下降的影响，层压板可能需局部加厚，使重量增加；

3）由于增加了制作的工作量，可能增加成本；

4）钢紧固件与复合材料接触会产生电化学腐蚀，故需选用与碳复合材料电位差较小的材料制成的紧固件。

1.3　混合连接特点

采用胶铆（螺）混合连接的目的一般是出于破损安全的考虑，想要得到比只有机械连接或只有胶接时更好的连接安全性和完整性。

胶铆（螺）混合连接设计应遵循以下基本原则：

1）选用韧性胶黏剂；

2）提高紧固件与孔的配合精度。

应用混合连接还要注意以下几点：

1）在胶接连接中采用紧固件加强，一方面可以阻止或延缓胶层损伤的扩展，提高抗剥离、抗冲击、抗疲劳和抗蠕变等性能；另一方面也有孔应力集中带来的不利影响，应针对不同情况慎重考虑；

2）通常机械连接的变形总是大于胶接的变形（指面内变形），应尽量使胶接的变形与机械连接的变形相协调；

3）紧固件与孔的配合精度很重要，如果配合不好，将可能增大连接的剪切变形，从而首先导致胶层的剪切破坏，继而引起紧固件的剪切破坏或孔的挤压破坏，达不到预期的效果。

1.4　复合材料连接方法的选取原则

复合材料连接方法的选取应充分利用各自的优点，一般应遵循以下原则：

1）胶接连接一般适用于传递均布载荷或承受剪切载荷的部位。胶接连接的主要优点是连接效率较高，因此，在轻型飞机或飞机非主要承力结构上应用较多，但如精心设计也可传递较大的载荷；

2）机械连接主要用于传递集中载荷或强调可靠性的部位，其中螺栓连接比铆钉连接可承受更大的载荷，一般用于主承力结构的连接；机械连接的主要缺点是制孔引起的基本层压板强度下降，连接效率较低；

3）胶铆（螺）混合连接适用于要求多余度连接的部位。一般适用于中等厚度板的连接。

2　胶接连接

由于胶接具有连接效率较高的优点，在国内外航空结构上的应用日益增多。例如：B737平尾大梁，腹板由两个预固化的槽形件背靠背的胶接在一起；F14全动平尾根部的阶梯形搭接；F-5E机翼壁板与根肋的连接；Lear Fan 2100全复合材料小飞机，机身蒙皮与骨架、蒙皮与蒙皮之间的连接；Y7-200B腹鳍蒙皮与隔板的连接；Y7-200A进气道唇口与进气道本体及上、下部之间的连接；Y7-FC垂尾壁板蒙皮与“T”形长桁的连接；DC-10垂尾墙的π加筋与蒙皮、π加筋与腹板的连接。

2.1　胶接连接设计

2.1.1　复合材料胶接连接设计特点

应用胶接连接应特别注意以下几点：

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

1）碳纤维复合材料沿纤维方向的线胀系数与金属的线胀系数相差较大。它与金属胶接时，在高温固化后会产生较大的内应力和变形。因此，胶接连接设计应尽量避开与金属件尤其是铝合金胶接，必要时可采用线胀系数较小的钛合金零件；

2）胶接连接承剪能力很强，但抗剥离能力很差。因此，应使胶层在最大强度方向承受剪力，尽可能避免胶层受到法向力和剥离力。由于碳纤维复合材料层间拉伸强度低，它不像金属连接在胶层产生剥离破坏，而易在连接端部层压板的层间产生剥离破坏，故对较厚的被胶接件，宜采用阶梯形或斜削搭接形式。

2.1.2 影响胶接连接强度的主要因素

影响复合材料胶接连接强度的主要因素有：被连接件的材料种类、被连接件的刚度比和热膨胀系数、连接形式和几何参数、胶接面纤维取向、温度和湿度、胶黏剂、胶接连接制造工艺。

1）被连接件的相对刚度　所有几何形式的连接都受被胶接件刚度不相等而带来的不利影响。刚度定义为轴向或面内剪切模量乘以被胶接件的厚度。

以单搭接为例，如果刚度相等，则连接两端的弯矩一样，两个被胶接件变形量相同；如果刚度不等，则连接两端的弯矩不等，变形主要集中在刚度较弱的被胶接件一端。

只要有可能就应该使被胶接件的刚度近似相等。例如，对于碳环氧准各向同性铺层（拉伸模量＝55 GPa）与钛合金（拉伸模量＝110 GPa）的阶梯形搭接和斜削嵌接，复合材料被胶接件的厚度与连接区外钛合金的最大厚度的比值应是110/55＝2.0。

2）被胶接件热不匹配　被胶接件的热不匹配是指热胀系数不一样，从而会引起单搭接连接的初始弯曲。弯曲变形将影响载荷偏心，进而改变连接区两端弯矩，反过来又影响胶层剪切和剥离应力的分布。这样，一端变得比另一端更加危险，所以，胶接连接承载能力往往要下降。

3）胶黏剂的韧性　胶黏剂的韧性对于降低胶层中的剪应力和剥离应力的峰值起重要作用。

4）温度和湿度　温度和湿度对复合材料构件性能有较大影响，设计中必须考虑这两个环境变量。吸收的湿气靠毛细管作用传到胶层树脂中，逐渐引起树脂的组织软化，使它们膨胀，并降低了它们的玻璃化转变温度。如果胶黏剂在其工作温度范围内使用，温度影响不重要。如果温度与湿度共同作用，高温将增加湿气的吸收和扩散能力，影响就极为严重。

应特别注意，在寒冷环境下胶层呈脆性，胶接连接强度将发生退化。

长期的环境影响将明显降低胶接强度，在工程设计与分析中应充分注意到这一点。避免湿度和温度有害影响的最好办法是：

① 用密封胶将胶层密封起来，是工程上行之有效的防湿措施；

② 精确地给定胶接接头所承受的最恶劣的环境条件；

③ 精确地给定使用温度范围；

④ 考虑上述两点，选择最合适的胶黏剂。

5）胶接缺陷的影响　胶接连接常见的缺陷类型包括：脱胶、裂缝、空隙、胶层厚度变异、固化不完全和表面制备缺陷等。其中，脱胶、裂缝和表面制备缺陷是主要的。任何胶接缺陷都将导致载荷在整个胶层上的重新分布而使胶层不连续处应力增加。当脱胶或裂缝尺寸相对胶层长度来说比较小时，应力增加得并不明显。随缺陷尺寸增大，应力显著增加，但达到多大而不被允许？这就需制定质量标准。在目前我国尚未建立胶接质量标准的情况下，建议参考 ASTM STP 749 的规定。

2.1.3 胶黏剂

（1）胶黏剂的一般要求

胶黏剂应具有如下的性能：

1）与被胶接件的相容性好，即粘接强度要高，不致在胶接件界面发生破坏；

2）在尽量低的温度下固化；

3）与被胶接件的热膨胀系数要接近；

4）湿度影响应尽可能小；

5）有较好综合力学性能；

6）工艺性好，使用方便；

7）胶接的耐久性应高于结构所预期的寿命。

（2）胶黏剂类型及其选择

胶黏剂按应力-应变特性分为韧性及脆性两种（图 14.8-1）。当胶层厚度为 0.1～0.2 mm 时，韧性胶黏剂的剪应变极限在 0.05 以上，而脆性胶黏剂则远小于这一数值。

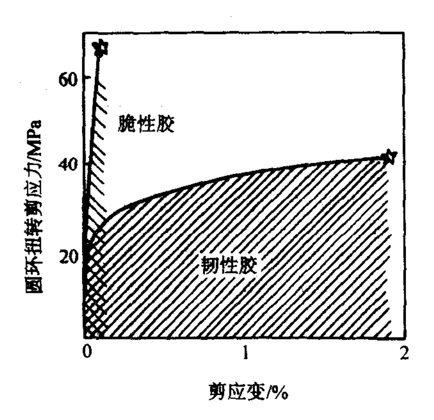


图 14.8-1　韧性和脆性胶黏剂

由图 14.8-1 可见，脆性胶黏剂的剪切强度高于韧性胶黏剂，但在胶层剥离应力可忽略的情况下，胶接连接静剪切强度并不只取决于某个特征参数，而是由剪切应变能（曲线下的面积）所决定的，因此，韧性胶黏剂的连接静强度较高。从疲劳特性来看，脆性胶黏剂在拐点附近即断裂，疲劳寿命较短。韧性胶极限应变较大，因而降低了胶层的应力峰值，即应力集中小，可承受较高的疲劳极限应力，疲劳寿命较长。所以，当环境温度不超过 70℃ 的情况下，应尽量选用韧性胶黏剂。而在发动机附近或超音速飞机上，为适应高温工作，即使要损失很多强度，也不得不选用脆性胶黏剂。

选择胶黏剂需考虑温度效应，但事实上，只要低于胶黏剂玻璃化转变温度一定数值，胶接连接强度对温度不是非常敏感的。但在低温，强度却显著下降。

胶黏剂按成分分类主要有如下几类：环氧树脂、聚酰亚胺、酚醛树脂和有机硅树脂。

1）环氧树脂　环氧树脂胶黏剂由于具有工艺性能好、固化收缩性小、化学稳定性好、机械强度高、吸湿率低和黏附力强等优点，因此是最常用的胶黏剂。其供应方式通常是树脂和固化剂分别包装，使用时再把它们混合，通常加热固化，例如在 145℃ 和 0.7 MPa 的压力下 20 min 内即可固化。有的也可在室温 20℃ 下固化。其缺点是硬度一般，热强度低，耐磨性差。

2）环氧酚醛　环氧酚醛是一种“改性环氧树脂”。这类胶黏剂在 130℃ 和 175℃ 约 60 min 即可固化。优点是耐热性好，强度高，超低温性能好；但需热固化，具有多孔性，电性能不良。

3）聚酰亚胺　聚酰亚胺树脂胶黏剂在大约 250～400℃ 固化，并要求后固化，以便得到最大强度特性，其最高使用温

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

度约在 290～400℃之间。优点是耐热、耐水、耐火、耐腐蚀；但需高温固化，成本高，有腐蚀性，多孔性。

4）酚醛树脂　酚醛树脂常与其他树脂组成混合树脂胶黏剂。其优点是热强度高，耐酸性好，价格低，电气性能好；缺点是需高温高压固化，造价贵，有腐蚀性，收缩率较大。常用的有：

① 酚醛-聚酰胺胶黏剂。可获得 36 MPa 的剪切强度和出色的高温强度。

② 酚醛-乙烯胶黏剂。剪切强度达 30 MPa，但使用温度很低。在 100℃以上时性能迅速退化。

5）有机硅树脂　有机硅树脂具有耐热、耐寒、耐辐射，绝缘性好的特性，但强度相当低。因此，将这种树脂与其他树脂混合以得到高温稳定性且具有高的机械强度。例如，环氧有机硅胶黏剂最高的连续使用温度可以达到 340℃、间断使用可到 510℃。

（3）适宜于粘接不同材料的胶黏剂

表 14.8-1 为粘接不同材料应选用的胶黏剂。表中没有注明胶黏剂的空格表示很难胶接相应材料。

表 14.8-1　适宜于胶接不同材料的胶黏剂

项目	金属和合金	聚酰胺	有机硅树脂	陶瓷和玻璃	聚四氟乙烯	聚酰亚胺	酚醛	环氧
金属和合金	E/T	E	S					
聚酰胺	E	P	—	—				
有机硅树脂	S	—	S	—	—			
陶瓷和玻璃	E	—	—	—	—	—		
聚四氟乙烯	E/T	—	—	—	E/T	—	—	
聚酰亚胺	E	—	S	—	—	E	—	—
酚醛	E	—	—	E	—	—	E	—
环氧	E	—	—	—	E/T	—	E/T	E/T

注：E—环氧树脂，P—聚酰胺，S—有机硅树脂，T—聚硫橡胶。

适用于航空结构的胶黏剂列于表 14.8-2 中。

表 14.8-2　航空结构常用胶黏剂的性能

项目		胶黏剂牌号						
		SY－24C（底胶 SY－D9）	SY－18（底胶 SY－18）	J－47A（底胶 J－47B）	J－95（底胶 J－96）	SY－14A（底胶 SY－D8）	J－99（底胶 J－100）	J－116B①（底胶 J－117）
材料标准		Q/6S928—1993 Q/6S927—1993	Q/6S348—1983（膜） Q/6S347—1983（液）	CB－SH－0037—1985	Q/HSY022—1992 Q/HSY023—1992	Q/6S104—1988 Q/6S1234—1995	Q/HSY039—1992 Q/HSY026—1992	Q/HSY043 —1993
基本成分		环氧树脂 改性二氰二胺	环氧树脂 丁腈橡胶 潜伏性固化剂 促进剂	环氧树脂 丁腈橡胶 胺类固化剂	环氧树脂 丁腈橡胶 改性环氧胺	环氧树脂 聚砜树脂 潜伏性固化剂	环氧树脂 聚砜 固化剂	环氧树脂 弹性体 固化剂 尼龙载体
剪切强度/MPa	－55℃	≥33			≥33	≥28	≥28	24.5
	25℃	≥33	≥20	≥30	≥33	≥30	≥28	24.5
	80℃	≥21（70℃）	≥12		≥21（70℃）			
	100℃			≥18	≥15			
	150℃			≥10（130℃）		≥20	≥15	13.3
	175℃					≥18		
90°剥离强度/kN·m^{-1}	－55℃	≥4.5②			≥4.5②			
	25℃	≥6.0②	≥5.0		≥6.0②	≥5.9	≥7.0	7.5
	150℃					≥3.9		4.0
供应商		北京航空材料研究院	北京航空材料研究院	黑龙江石化研究所	黑龙江石化研究所	北京航空材料研究院	黑龙江石化研究所	黑龙江石化研究所
国外相近牌号		Metland 1113.06 Metlbond 6726			Metland 1113.06 Metlbond 6726		Redux 319A Redux119	
国外相应材料标准		DHS172－292 DHS186－211			DHS172－292 DHS186－211		DHS174－292 DHS186－231	

① 所有 J－116B 胶黏剂数据结构为 B 基准值。
② 为 Bell 剥离强度。

（4）胶层力学性能的测定

在分析胶层应力分布与进行胶接连接静强度设计时，需用胶层剪切应力-应变曲线及有关力学特性数据。由于胶层较薄，受界面影响较大，测定时必须采用与实际结构构件相同的试样进行。

测试结果表明，实际胶层切应力-应变曲线（图 14.8-2）较复杂，难于直接用到连接分析中去，等效弹塑性曲线及等效双线性曲线是常用的两种简化模型。特别是弹塑性曲线是最常用的，这样简化，有可能获得显函数形式的解析解。建立等效简化曲线的主要原则是使曲线下面积相等。考虑到试验室与实际生产条件之间的差异及胶层缺陷的影响，应将最大切应力乘以 0.8 的系数。设计中所需剥离强度等数据可参考 GB/T 4944—1996 所给方法近似测定。

2.1.4　胶接连接设计一般要求

（1）胶接连接设计一般原则

成功的胶接连接设计应使其胶接强度不低于连接区外边

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

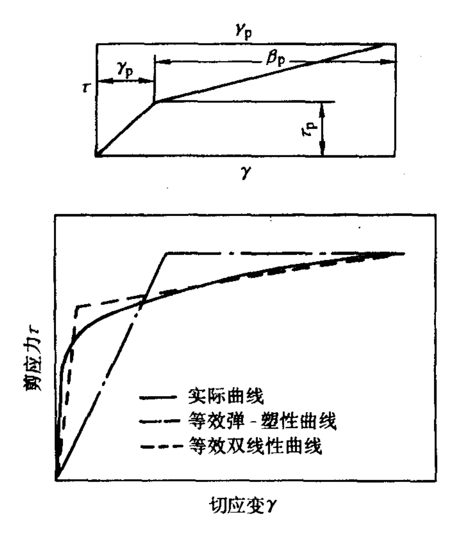


图 14.8-2 胶层切应力-应变曲线

被胶接件本身的强度。否则，胶接连接将成为薄弱环节，使胶接结构过早破坏。

从提高强度和降低成本观点考虑，胶接连接设计的基本原则是：

1）选择合理的连接形式，使胶层在最大强度方向承受剪力；尽可能避免胶层受到法向力和剥离力，以防止发生剥离破坏；

2）尽量减小连接偏心，尽可能减小应力集中，降低剥离应力，力求避免连接端部层压板发生层间剥离破坏；

3）被胶接件的刚度要匹配，以便降低剥离应力；

4）采用热胀系数相近的被胶接件，胶黏剂的热胀系数也应与被胶接件的相近，以便降低热应力；

5）最好使用韧性胶层，而不使用脆性胶层；

6）对大面积胶接最好使用胶膜，而不是糊状胶；

7）保证胶接连接形状 100% 目视可检，以便提高可靠性和置信度。需要强调工艺控制；

8）充分认识到低周加载是控制胶接连接耐久性的主要因素，要提供足够长的胶接长度，保证胶层受载较小，在设想使用的最严重的湿热环境下，使蠕变不会发生。

这些原则总的目的是尽可能使胶接连接强度高于被胶接件强度或与之相近。为此，需从连接形式、几何参数选择等诸多方面着手，来满足上述要求。

(2) 胶接连接破坏模式

试验表明，胶接连接在拉伸载荷作用下，有以下三种基本破坏模式（图 14.8-3）：

1）被胶接件拉伸（或拉弯）破坏；

2）胶层剪切破坏；

3）剥离破坏（包括胶层剥离破坏与被胶接件剥离破坏）。

除这三种基本破坏模式外，还会发生组合破坏。胶接连接发生何种模式破坏，与连接形式、连接几何参数、邻近胶层的纤维方向及载荷性质有关。在连接几何参数中，被胶接件厚度起着极为重要的作用，有以下三种情况：

(a) 被胶接件拉伸(或拉弯)破坏　(b) 被胶接件剥离破坏　(c) 胶层剪切破坏　(d) 胶层剥离（劈裂）破坏

图 14.8-3 胶接基本破坏模式

1）当被胶接件很薄，连接强度足够时，被胶接件发生拉伸（或拉弯）破坏；

2）当被胶接件较厚，但偏心力矩尚小时，易在胶层发生剪切破坏；

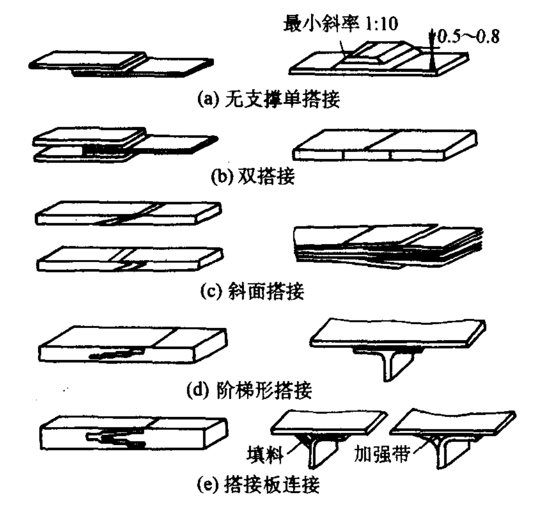
3）当被胶接件厚到一定程度，胶接连接长度不够大时，在偏心力矩作用下，将发生剥离破坏。对于碳纤维复合材料层压板，由于层间拉伸强度低，剥离破坏通常发生在层间（双搭接亦如此）。剥离破坏将使胶接连接的承载能力显著下降，应力求避免。

(3) 胶接基本连接形式及其选择

对于飞行器上的板类构件，图 14.8-4 给出了几种基本连接形式。

胶接连接形式选择是胶接连接设计的关键。设计的目标应使制造工艺尽可能简单、成本尽可能低，同时连接强度不低于连接区外边被胶接件的强度。胶接连接承受剪切载荷的能力较强，但抗剥离能力很差。因此，优秀的连接设计应根据最大载荷的作用方向，使所设计的连接以剪切的方式传递最大载荷，而其他方向载荷较小，这样就不致引起较大的剥离应力。图 14.8-5 说明了几种连接形式的强度与被胶接件厚度之间的关系，图中每根曲线代表了一种连接形式可能达到的最大强度。并且标明了破坏形式。

1）当被胶接件比较薄（小于 1.8 mm）时，可采用无支撑单搭接。但应注意到此种连接由于载荷偏心产生的附加弯矩，胶接连接的两端出现很高的剥离应力而使连接强度降低，因此需要增大搭接长度与厚度之比，使 $L/t=50\sim100$，以减轻这种偏心效应。当两个被胶接件刚度不等时，偏心效应更大。应尽量避免选用单搭接。倘若单搭接有支撑（如梁、框、肋等），变形受到了限制，偏心效应减轻，可将其视作双搭接来分析。为了降低成本和减重，对受载较小的薄复合材料广泛采用二次胶接，限制使用或尽量不用机械连接方式。



(a) 无支撑单搭接　(b) 双搭接　(c) 斜面搭接　(d) 阶梯形搭接　(e) 搭接板连接

图 14.8-4 胶接连接基本形式

2）对中等厚度板（$L/t\approx30$），采用双搭接比较适宜。

3）当被胶接件很厚时，宜选用阶梯形搭接和斜面搭接。对厚的被胶接件，通常采用阶梯形搭接，它具有双搭接和斜面搭接两种连接的特性，通过增加台阶数，可使每一阶梯胶层接近纯剪状态，可获得较高连接效率。目前斜面搭接通常用于薄板的修理。

(4) 胶接连接几何参数选择

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

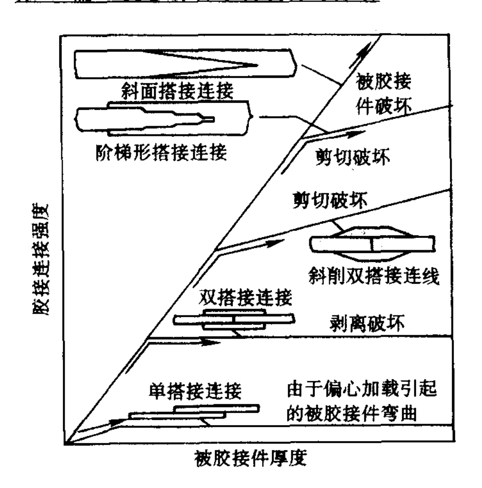


图 14.8-5 胶接件厚度对连接形式选择的影响

以承受拉伸载荷为 P 的单搭接连接为例，其连接几何参数是：被胶接件厚度 t、胶层厚度 h 和搭接长度 L（图14.8-6）。

被胶接件厚度 t 通常由需要传递的载荷 P 来确定。

胶层厚度 h 对连接强度有一定影响，一般以 0.10 ~ 0.25 mm为宜。增加胶层厚度，可以减小应力集中，提高连接强度，但厚度过大易产生气泡等缺陷，反使强度下降；胶层薄则要求被胶接件之间贴合度高，因而也不宜过薄。

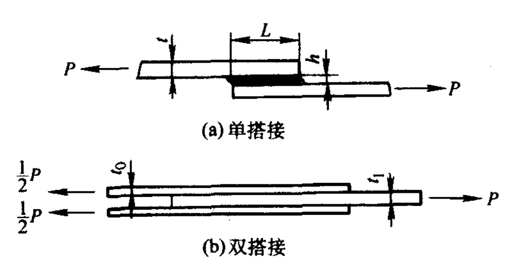


图 14.8-6 胶接连接几何参数

对于简单的等厚搭接连接设计很简单，对双剪连接采用搭接长度 $30t$，对单搭接连接采用搭接长度 $50 \sim 100t$，对斜面搭接连接采用 1:50 的斜率。搭接板的斜削端应以 1:10 的斜率减至 0.51 mm。

分析及试验结果表明，在载荷作用下，胶层中切应力沿搭接长度方向的分布是不均匀的，主要集中在两端，中间是低应力弹性槽（图 14.8-7）。

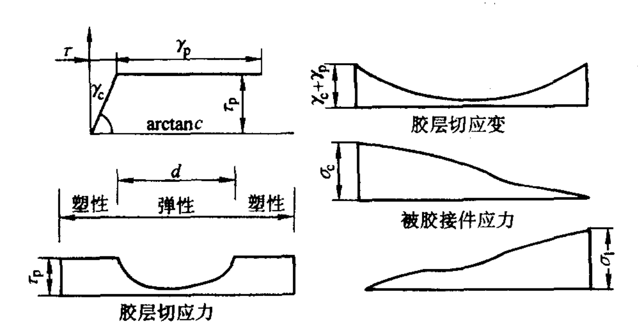


图 14.8-7 等刚度双搭连接中的应力和应变分布

由于弹性槽的存在，开始，随着搭接长度的增加，胶接件承载能力逐渐提高，但当搭接长度达到一定值时，只是弹性槽的宽度和深度继续增加，而承载能力无明显提高。从静强度观点分析，继续增加搭接长度似无必要，但从使用寿命、结构耐久性考虑，在可能范围内，仍希望将搭接长度（或搭接长度与厚度之比 L/t）取得尽可能大些。因为，搭接长度很短而又传递较大载荷时，搭接长度中间部分最小切应力和切应变几乎与两端的值相等，整个胶层进入塑性状态，卸去载荷后，中间没有可能恢复到原来状态，接头会很快破坏。当搭接长度足够大时，弹性槽最小切应力和切应变可低到所希望的程度。卸载后，由于被胶接件的作用，胶层将恢复到原来状态，蠕变不会积累。胶层具有的这种储能器或弹簧片功能是胶接结构耐久的关键。分析结果表明：弹性槽最小应力为最大应力的 10%即可使胶层恢复到原来状态。这可通过调整弹性槽宽（即搭接长度）来实现。对双搭接胶接连接，当弹性槽宽为 $6/\lambda$（λ 是搭接长度 L 的无因次化系数）时，最小应力即为最大应力的 10%，详见《复合材料连接手册》（谢鸣九主编，北京：航空工业出版社，1995）第 2 章。

（5）胶接面纤维取向

复合材料层压板待胶接表面纤维方向最好与载荷方向一致，或者与载荷方向成45°角，不得与载荷方向垂直，以免被胶接件过早产生层间剥离破坏。

（6）被胶接件的表面制备

利用胶黏剂进行胶接，是被胶接件与胶层之间复杂的作用过程，被胶接件的表面制备质量对胶接质量（静强度和耐久性）有重大影响，应特别予以关注。表面制备缺陷非常令人烦恼，这是因为目前还没有任何一种无损评估技术能够检测出胶层和被胶接件之间界面强度的高低。因此胶接应符合规定的工艺规程，在胶接过程中应进行严格的质量控制和检查，重要部位还应进行无损检测。

对碳/环氧复合材料件间的胶接，可采用有机溶剂清洗和表面机械打磨。对复合材料与金属件间的胶接，除表面制备外，还需对金属进行表面处理。德国 DA 公司在 Airbus 系列飞机生产中采用的表面处理方法是：不锈钢，不处理；钛合金，阳极氧化或不处理；铝合金，铬酸阳极氧化。

国内对铝合金通常采用磷酸阳极氧化进行表面处理。为防止电化学腐蚀，铝合金与碳纤维复合材料构件间还应加一层由玻璃纤维或 Kevlar 构成的隔离层。

2.1.5 厚板连接设计

薄板连接只能传递较小的载荷，厚板连接才有可能传递大的载荷。然而对于厚板胶接连接，如果仍采用简单的连接形式，破坏必定发生在胶层，厚板起不到应有的作用，连接效率将很低。为了保证胶层不是薄弱环节，充分发挥被胶接板的承载能力，不致于过早发生破坏，应该增加胶接面，降低剥离应力，就必须采用连接形式较为复杂的阶梯形和斜面搭接连接。

1）阶梯和斜面搭接的使用范围和选择　受高载的厚板胶接连接情况宜选用阶梯形搭接或斜面搭接。采用斜面搭接和阶梯形搭接是降低剥离应力的有效方法。与斜面搭接相比，阶梯形搭接不仅有较好的工艺性，配合好，而且通过调整结构参数，强度较高。可以获得较高的结构效率。阶梯形搭接常应用于蒙皮壁板与钛合金机加工件的连接，见图 14.8-8。

2）应变水平要求　考虑今后修理的需要，厚板连接的结构设计应变水平要适当降低。对厚的结构采用胶接修理是不实际的，因为斜面搭接连接要求采用 1:50 的斜率，使厚板结构胶接修理无法实现。对于一次性使用和用后抛弃无需进行修理的情况，如导弹和无人机，即使是厚的结构，胶接也允许采用特别高的结构效率。

3）阶梯形搭接的几何尺寸要求　厚胶接结构需要复杂的阶梯形搭接连接来获得足够的效率。大载荷需要很多台阶来传递载荷，并保证胶层提供被胶接件的强度。对阶梯形搭接连接，端部台阶的金属厚度应该不小于 0.76 mm，台阶不

图 14.8-8　F14 全动平尾根部的阶梯形搭接

长于 9.5 mm。防止端部台阶的金属破坏。复合材料接搭板的斜削端应以 1:10 的斜率减至 0.51 mm。

4）阶梯形搭接的铺层要求　在胶接阶梯形搭接连接的第一和最后一个台阶上，尽可能采用 ± 45°层结束，以便降低端部台阶的层间剪切峰值应力；

在任何一个台阶上尽可能不要用两层以上的 0°层（最大厚度不大于 0.36 mm）结束。对在最后一个台阶用 0°层结束的情况（最长的 0°层），要采用锯齿状的边缘来降低连接端部的应力集中。

尽可能采用 90°层与阶梯形搭接连接的第一个台阶对接。

5）如果复合材料与金属连接，为了减小热应力，要使被胶接件的热胀系数的差异最小　最好将复合材料与钛胶接，钢是可接受的，尽量避免与铝胶接。

6）工艺建议　如果存在配合问题，最好采用共固化连接而不是预固化连接。为了改善配合，对预固化零件最好采用机加工斜面而不是铺叠的斜面。

2.1.6　胶接结构的细节设计

复合材料胶接结构细节设计，不仅影响胶接结构的静强度，而且直接关系到胶接结构的耐久性、胶接工艺及成本。除满足上述基本原则外，胶接结构细节设计还应注意以下问题，应力水平不宜过高。

1）胶接连接形式选择　胶接连接形式选择，是胶接连接设计的关键。胶接连接承受剪切载荷的能力较强，但抗剥离能力差。胶接连接应以剪切的方式传递最大载荷，而其他方向载荷较小。阶梯形和斜削搭接是降低剥离应力的有效措施，只有这样才有可能使连接强度不低于连接区外边被胶接件的强度。

2）降低胶接连接应力集中和剥离应力的措施　胶接连接设计应尽量减少由于偏心和不对称在结构中产生的剥离应力，如采用对称双搭接形式，在双搭接中增加外搭接板的弯曲刚度，在单搭接中边缘斜削或制倒角等。图 14.8-9 以单搭接为例给出了降低应力集中的三种措施。

单搭接由于偏心，在连接的两端存在较高的应力集中，于是胶层剥离应力可能导致被胶接件过早破坏。如在单搭接连接处布置一个充分刚硬的横向元件作支持，则可大大改善单搭接的受力状态（图 14.8-10）。

3）蒙皮（腹板）的加强方法　当蒙皮（腹板）需加强时，推荐采用 "T" 形件，不用角形件。因为若有拉力存在，

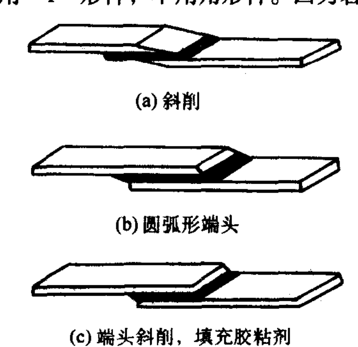


图 14.8-9　降低应力集中的设计措施

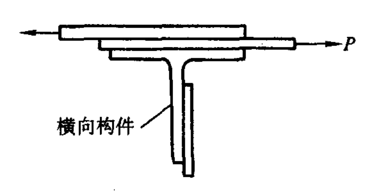


图 14.8-10　有横向支撑的单搭接连接

极易在角形加强件的转角处产生剥离，在转角处加填料有助于防止过早剥离（图 14.8-11）。当采用 "T" 形件加强时，如有拉力作用，也要注意防止剥离，型材边缘斜削及型材与腹板的合理匹配可以改善边缘剥离情况。图 14.8-12 给出了 "T" 形加强件的应力分布。

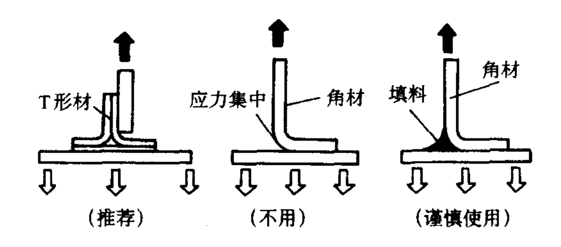


图 14.8-11　角形加强件与蒙皮的胶接

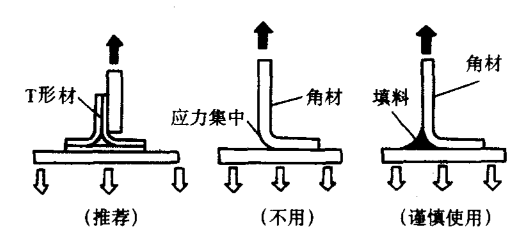


图 14.8-12　"T" 形加强件的应力分布

4）注意胶接结构中的热应力　碳/环氧、硼/环氧与金属（如钛、不锈钢）胶接时，应注意由于热胀系数不同在结构中产生的热应力（如固化时因膨胀系数不同产生的残余应力），特别是在高的工作温度下，因为热应力与使用温度和固化温度差成正比。合理的选择层压板的铺层形式，可使热应力减少。

5）避免产生电化学腐蚀　复合材料与金属胶接，它们之间的电极电位不同，应注意防止电化学腐蚀。金属件表面应经适当的表面处理，尽量避免碳纤维复合材料与铝合金直接胶接，它们之间应设置隔离层。

6）防止水汽进入胶层　由于胶层吸湿，即使吸收少量水汽也会危害胶接结构，采用适当的密封是防止水汽进入的有效措施。

7）工装设计与加工　胶接连接的质量受工装影响较大，所以胶接使用的工装应是精心设计和加工的，以使热变形和残余应力最小，并能均匀地对被胶接件加压。

8）质量控制　胶接质量应根据对不同部位所规定的缺陷允许值进行控制。

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

2.1.7 胶接结构耐久性设计

复合材料胶接结构耐久性系指在循环载荷和环境条件下结构的疲劳特性。如同金属胶接结构一样，现在还没有可靠的复合材料胶接结构寿命的估算方法，一般应通过试件或组合件在飞机环境条件下的等幅或寿命循环试验来评定。

胶接结构的耐久性取决于胶黏剂性能、被胶接件的表面制备、载荷及环境条件、被胶接件的结构特征和细节设计等因素。

国外根据胶接与螺接的对比试验研究的结果提出，在耐久性条件下，控制胶接设计的是耐久性而不是静强度。

胶接连接设计为了达到被胶接件的破坏发生在胶层破坏之前的目的，主要采取以下三项措施：①限制被胶接件的厚度，或者采用更为复杂的连接形式，比如嵌接和阶梯形搭接；②采用很薄的被胶接件，或者对于中等厚度的被胶接件采用斜削的形式，以便使剥离应力降到最小；③良好的表面制备，以便保证胶层和被胶接件之间有良好的粘接。

当上述条件满足时，除了极端的湿热条件外，对于大多数情况，可以期待连接的可靠性没有问题。湿热条件下低周加载（几分钟或几个小时完成一次循环）引起的蠕变破坏最为关心。

实际上，胶接连接的切应力分布是不均匀的，连接的两端应力最大，中部基本为零，只要胶层长度内弹性响应的区域足够长，就能够承受湿热条件下的低周循环载荷。经验表明，保证胶接长度上的最小切应力不大于胶黏剂屈服应力的十分之一就可以避免蠕变破坏。

此外，由于胶层开裂，连接也可以在湿热条件下发生蠕变破坏。

2.2 胶接连接强度分析概述

胶接连接的应力分析方法涉及的范围很广，从仅考虑胶层平均切应力的最简单的公式，到考虑细节的非常复杂的弹性力学方法，例如用断裂力学方法计算应力的奇异性。这两个极端的折衷方案是所希望的，因为满足结构连接的适当要求，通常并不依赖断裂力学量级上的细节知识，而是更依赖胶接厚度尺度范围上的知识。因为，实际情况是厚度相对于载荷方向上的尺寸还是薄的，沿被胶接件和胶层厚度上的应力变化比较缓和。因此，已经建立的大量的计算分析方法基于忽略沿被胶接件厚度方向上的应力变化。其中也包括只考虑轴向变化的一维模型方法。

有限元方法已经用于研究胶接连接行为的各种特性，但是也存在严重的缺陷，需要提醒注意以便在分析中避免。主要问题是胶层厚度与有限元模型尺寸不匹配。为了达到足够的精度需要在搭接板的末端设置精细的高阶网格，在离开搭接板末端较远处采用粗大的网格，其间用中等密度的网格逐渐过渡，以便避免不必要的计算成本。否则，由于受元素尺寸比的限制，或者迫使胶层采用粗大的网格，就达不到要求的计算精度；或者迫使采用过细的网格，导致工作量大大增加。

目前工程上常用的分析方法是基于 Hart－Smith 提出的简化一维方法。之所以强调这一点，因为这些方法已成功应用于连接设计，特别是飞机构件的连接设计。进行分析前，需针对实际被胶接件和所选胶黏剂，事先测出类似于图14.8-2的胶层切应力应变曲线及其他特性参数。有关单搭接、双搭接、阶梯形搭接和斜面搭接连接的静强度分析方法见《复合材料连接手册》（谢鸣九主编，北京：航空工业出版社，1995）。应指出的是，这些方法给出的设计参数是仅考虑静强度的结果，工程应用时，应综合考虑其他因素，特别是环境的长期影响。应通过必要的试验最后确定设计参数。

3 机械连接

3.1 机械连接设计

3.1.1 机械连接设计特点

应用机械连接应特别注意以下几点：

1）由于复合材料本身属脆性材料，致使多排钉孔传力时的钉孔载荷分配很不均匀，连接破坏时，基本层压板的应变和应力较低；

2）螺接连接强度随纤维分布中0°层百分数的变化远小于无缺口层压板强度。应力集中系数 K_t 与0°层密切相关；

3）连接的承载能力并不随着端距的增大而成比例增加；

4）螺栓应承受剪切，避免螺栓受拉和弯曲。复合材料中的螺栓弯曲比金属要严重得多。

3.1.2 影响机械连接强度的主要因素

影响复合材料机械连接强度的因素远比金属多，了解这些因素，并在设计中加以考虑是很必要的。这些因素可以归纳为以下六类：

1）材料参数　纤维的类型、取向及形式（单向带、织物）、树脂类型、纤维体积含量及铺层顺序；

2）工艺参数　工艺方法（普通湿法、RFI、RTM 等）及加工条件（热压罐、真空袋）；

3）连接几何形状参数　连接形式（搭接或对接、单剪或双剪等）、几何尺寸（排距/孔径、列距/孔径、端距/孔径、边距/孔径、厚度/孔径等），孔排列方式，被连接板的间隙；

4）紧固件参数　紧固件类型（六角头螺栓、大底脚螺栓、抽钉、凸头或沉头等）、紧固件尺寸、垫圈尺寸、拧紧力矩及紧固件与孔的配合精度；

5）载荷因素　载荷种类（静载荷、动载荷或疲劳载荷）、载荷方向、加载速率；

6）环境因素　温度、湿度、介质。

为了便于和加深理解复合材料机械连接的设计原则，下面介绍一些主要参数对挤压强度的具体影响大小。

（1）铺层比例

航空航天飞行器结构上所采用的层压板一般均由0°、±45°和90°四种铺向角的单向铺层组成，其中±45°层所占的比例对层压板的挤压强度具有重要的影响。当±45°层含量较少，层压板主要由0°层组成时，极易引起剪切或劈裂破坏。不像金属材料那样，只靠增加孔的端距就可以防止剪切破坏的发生，对于复合材料更重要的措施是保证一定量的±45°层的比例。随着±45°层含量的增加，挤压强度随之增大。在推荐的连接区铺层范围内（±45°层≥40%，0°层≥30%，90°层＝10%～25%），挤压强度达到最大值，数值相差约5%。当±45°层含量继续增大时，挤压强度又有所减小。

在上述铺层范围内，±45°层含量不少于50%的层压板的特点如下：

1）载荷方向的变化对其强度影响较小；

2）初始挤压破坏强度出现较早；

3）承受剪切载荷能力较强，拉伸强度较低，在受拉多排紧固件连接设计中应慎重。

（2）铺层顺序

铺层顺序是复合材料特有的影响复合材料力学性能的参数。铺层层数和比例相同的层压板，铺层顺序可以有许多种，因此，层间应力会发生变化，对层压板的力学性能也会产生一定的影响。要求相同方向的层尽可能分散开，才能获得较高的强度。

（3）拧紧力矩

挤压强度对层压板厚度方向上的夹紧力较敏感，对机械

连接施加拧紧力矩能提高层压板的承载能力。试验表明，在某一拧紧力矩值之前，挤压强度随拧紧力矩的增大而增加，达到该值后，继续增大拧紧力矩，挤压强度不再增加或增加甚微。过分地拧紧螺母反而会造成层压板的损伤，这是不利的。

应当指出，由于复合材料的黏弹性行为，紧固件的夹持力将随时间的历程而逐渐松弛。因此，对侧向约束所产生的强度增加需谨慎对待，尤其对于长期使用又不便检查的螺栓连接。在确定许用挤压强度时应考虑螺栓夹紧力松弛的影响。

(4) 连接形式

在复合材料结构中，连接形式是影响机械连接强度的重要因素之一。同双剪连接相比，单剪连接由于载荷偏心，挤压应力沿板厚更不均匀，因此可能降低连接强度。单剪对连接强度影响的大小与板厚有关，对于薄板，单剪对挤压强度影响不大，但对初始挤压破坏强度有明显影响，最大可以降低20%。随板厚增加，单剪影响逐渐增大。

(5) 板宽-孔径比

板宽与孔径之比（W/D）主要影响复合材料机械连接的净拉伸破坏强度，随着板宽/孔径比的增加，机械连接破坏模式从净拉伸逐渐过渡到挤压，其前提条件是端距足够大。由于挤压是局部现象，进一步增加 W/D 值，连接强度不再增加，反而会降低连接效率。不同铺层层压板由拉伸型破坏向挤压型破坏过渡的比值 W/D 是不同的，对于推荐的连接区铺层产生挤压破坏的最小值 $W/D=5$。对于不含 ±45°层的正交铺层（50%0°、50%90°）以及100% ±45°层组成的层压板，需要较大的 W/D 值才能出现挤压破坏。

(6) 端距-孔径比对挤压强度的影响

端距与孔径之比（e/D）主要影响复合材料机械连接的剪切强度。在板宽满足 $W/D\geqslant5$ 的前提下，随着 e/D 的增加，连接的破坏模式由剪切过渡到挤压，在推荐的连接区铺层范围内，e/D 不应小于3。对于含 ±45°层较少的层压板，要求更大的 e/D 值。由剪切型破坏向挤压型破坏转化的 e/D 值，是随铺层的不同而变化的。

(7) 孔径-板厚比等其他尺寸

当 W/D，e/D 和 D/t 为常数时，随孔径增大，机械连接的破坏载荷增加，但挤压强度随之减小。约当 $D/t=1.0$ 时，连接强度最大。随 D/t 的增大，连接强度有所减小。当 $D/t=3$时，挤压强度约减小13%。

应当提醒，如果紧固件直径小于板厚，一般为紧固件破坏，此时计算层压板承受挤压载荷的能力时，取其有效厚度 $t_e=D$。

(8) 载荷方向

对于强度和刚度等性质随纤维方向而变化的各向异性复合材料，钉载方向与层压板0°纤维方向的夹角将影响连接强度。试验结果表明挤压强度随载荷方向偏角的增大而降低。随着层压板 ±45°层比例的增加，载荷方向偏角对挤压强度的影响将减弱。

(9) 沉头孔

沉头孔对较薄的层压板挤压强度有明显影响，随着板厚的增加，影响将会逐渐减小。

(10) 湿热环境

温度、湿度和腐蚀等环境条件对树脂基复合材料层压板的挤压强度有显著影响，其影响程度见本章3.4节。

3.1.3 机械连接设计基础

(1) 机械连接设计一般要求

机械连接设计一般应遵循以下基本原则：

1) 连接的几何尺寸和铺层设计应满足强度要求，设计载荷下不能超过许用挤压应力；

2) 机械连接设计要考虑今后修理的需要，容许使用下一级较大尺寸的紧固件；

3) 尽可能采用双剪连接形式；

4) 紧固件应承受剪切，避免受拉和弯曲；

5) 满足抗电化学腐蚀要求；

6) 考虑使用环境条件的影响和特殊要求。

(2) 机械连接破坏模式

复合材料机械连接主要有以下几种破坏模式：层压板的挤压、拉伸、剪切、劈裂和拉脱等单一型破坏（图14.8-13a），拉伸-剪切（或劈裂）、挤压-拉伸、挤压-剪切和挤压-拉伸-剪切等组合型破坏（图14.8-13b）；紧固件的弯曲失效、剪断和拉伸破坏等。

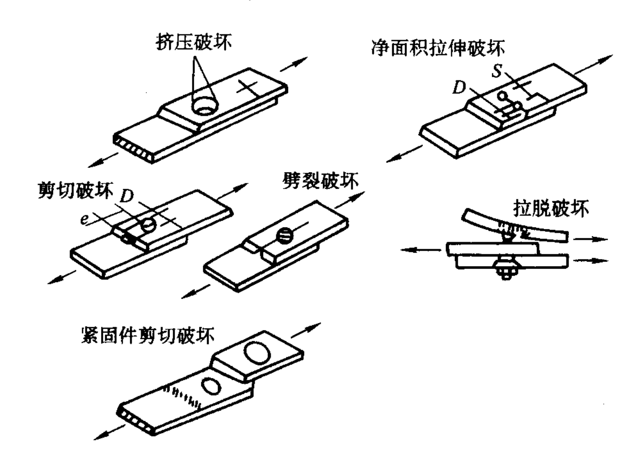


图14.8-13a 机械连接单一型破坏模式

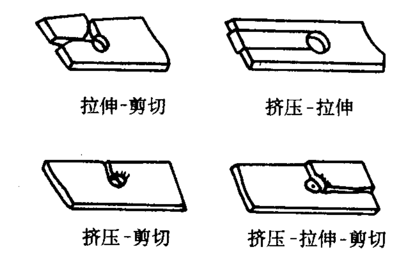


图14.8-13b 机械连接组合型破坏模式

机械连接的破坏模式主要与其几何参数和纤维铺叠方式有关。如果 W/D 过小则发生拉伸破坏，如果 e/D 过小则发生剪切破坏。特别指出，如果被连接的层压板0°层含量过多则发生劈裂破坏，增大端距无济于事。劈裂和剪切破坏是两种低强度破坏模式，应防止发生。当铺层合理，W/D 和 e/D 足够大时发生挤压破坏。挤压破坏是局部性质的，通常不会引起复合材料结构的灾难性破坏，是设计希望得到的一种破坏形式。当板厚度与钉直径之比较大时，则可能发生紧固件的弯曲失效和剪断破坏。从既要保证连接的安全性又要提高连接效率出发，对于单排钉连接，应尽可能使机械连接设计产生与挤压型破坏有关的组合破坏模式；对于多排钉连接，除了挤压载荷外还有旁路载荷的影响，一般为拉伸型破坏，在设计时应当引起特别重视。

(3) 机械连接形式及其选择

复合材料结构的机械连接形式，按有无起连接作用的搭接板来分，主要有对接和搭接两类，按受力形式分有单剪和双剪两类，其中每类又有等厚度和变厚度两种情况（图14.8-14）。

复合材料机械连接形式的选择应遵循以下原则：

1) 连接设计宜采用双剪连接形式，尽可能避免连接效率较低的不对称单剪连接；

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

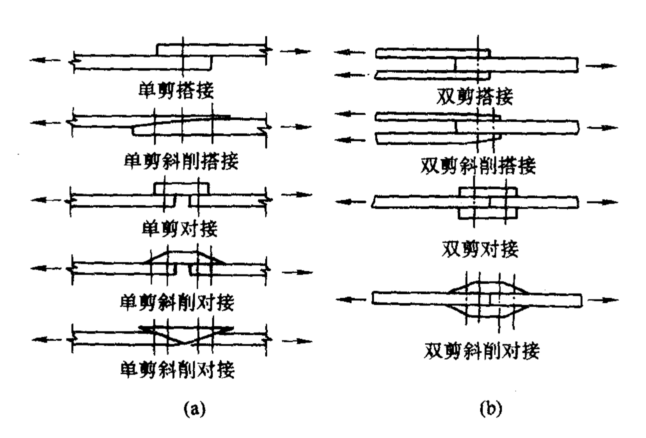


图 14.8-14 机械连接基本形式

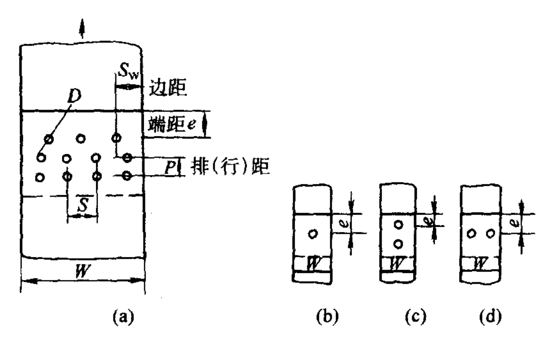


图 14.8-15 机械连接几何参数定义

2) 对于单剪连接形式，宜采用多排钉连接，排距应尽可能大些，使偏心加载引起的弯曲应力降低到最小。应注意到，当用增加层压板局部厚度的方法增强不对称连接时，随板厚的增加，由偏心导致的附加弯曲应力也更大，相当程度上抵消了材料厚度增加所起的作用；

3) 碳纤维树脂基复合材料一般不会产生塑性变形，这就导致多排紧固件连接载荷分配的严重不均，因此，如有可能应尽量采用不多于两排钉的连接形式。钉孔布置应尽可能平行排列；

4) 设计合理的斜削型连接可以改善多钉连接载荷分配的不均匀性，提高连接的承载能力，设计的关键是斜削搭接板厚度和紧固件直径的选择。

(4) 连接区的铺层设计要求

为提高复合材料机械连接的强度和柔性，除遵照一般的铺层要求外，连接区的铺层设计还应遵循以下原则：

1) 应保证 ±45°层比例不低于 40%，0°层比例不低于 30%，90°层比例至少 10%。对于机械连接设计这一点至关重要；

2) 对非常薄的层压板连接区局部应加厚以避免 $D/t>4$。同时应遵循一般规则 $D/t\geqslant 1$，以避免紧固件破坏；

3) 在载荷过渡区，中面两侧应有等量的 +45°和 −45°层；

4) 应避免在连接区拼接纤维。

(5) 机械连接几何尺寸要求

为防止复合材料机械连接出现低强度破坏模式，并具有较高的强度，被连接板的几何参数一般应按表 14.8-3 选取，几何参数的定义参见图 14.8-15。

表 14.8-3 机械连接中几何参数的选择

列距/孔径 (S/D)	排距/孔径 (p/D)	边距/孔径 (S_W/D)	端距/孔径 (e/D)	孔径/板厚 (D/t)	划窝深度 H
≥5	≥4	≥2.5	≥3	$1\leqslant D/t\leqslant 2$	$H\leqslant 0.7t$

另外，还要求连接的几何尺寸应考虑修理的需要，即容许修理后采用直径大一级的螺栓。

(6) 紧固件要求

为防止电化学腐蚀，复合材料结构应选用与其电位接近的钛、钛合金、不锈钢、蒙乃尔合金等金属材料制成的紧固件。

1) 紧固件直径的选择原则　紧固件直径的选取应遵循以下原则：

① 应保证被连接构件有足够的挤压强度。螺栓直径通常并不由紧固件的额定剪切强度控制，而是由不超过层压板许用挤压应力的要求来控制；

② 应正确考虑紧固件的直径与板厚之比，以保证紧固件具有足够的强度；

③ 紧固件应有足够的刚度，以便防止由于紧固件的严重弯曲，明显降低层压板的许用挤压应力。

紧固件直径的初步选择应使其本身的剪切破坏与复合材料层压板的挤压破坏同时发生，即

$$D/t=4[\sigma_{br}]/\pi[\tau_b] \qquad (14.8\text{-}1)$$

式中，D 为紧固件直径，mm；t 为层压板厚度，mm；σ_{br} 为层压板的许用挤压强度，MPa；$[\tau_b]$ 为紧固件的许用剪切强度，MPa。

为防止紧固件弯曲严重，紧固件直径宜稍微大于上述计算值。

2) 紧固件形式的选用原则　紧固件形式的选取应遵循以下原则：

① 螺栓用于传载较大的结构连接部位，且可拆卸；铆钉用于不可拆卸的结构处，铆钉可应用的层压板厚度范围较小，一般为 1~3 mm，且强度较低；

② 在复合材料结构中，应避免碳纤维层压板与铝合金(无涂层)、镀铝或镀镉的钢件等直接接触，以便防止产生电化学腐蚀。必须使用时，需加绝缘层，采用钛合金或不锈钢紧固件，并进行湿装配。碳纤维复合材料与不锈钢同时使用时，需采取防腐措施，钛合金可直接使用而不需任何防护；

③ 尽可能采用拉伸头紧固件。因为剪切头紧固件端头较小，容易转动，可能引起孔的损伤；剪切头紧固件只可以用在被批准的特殊结构；

④ 一般部位，推荐采用的螺栓与孔的配合精度不低于 H9/h9，重要接头采用精密铰制孔。在没有掌握干涉配合装配工艺时，不得采用干涉配合或过渡配合。

3) 螺栓拧紧力矩的要求　适当的拧紧力矩将明显地提高螺栓连接的强度。不同材料、不同直径和不同型号螺栓的拧紧力矩应按照有关标准选定。如无特殊规定，螺栓的拧紧力矩一般可按表 14.8-4 选取。

表 14.8-4 螺栓拧紧力矩　/N·m

螺纹直径	螺母类型		
	厚型	薄型	所有各型
	沉头拉伸型、六方头型	所有各型	沉头剪切型
M5	3~5	2.3~3.2	2.3~2.9
M6	5~8	2.9~4.9	3.1~3.9
M8	10~15	6.4~10.8	10.2~11.3
M10	18~25	12.3~19.1	10.8~11.9
M12	25~30		

(7) 机械连接防腐蚀要求

连接设计应杜绝产生电化学腐蚀的三个条件：电位差、

电解质溶液和导电连接。应采取以下防腐措施：

① 用材料匹配。可从根本上防止电化学腐蚀的发生；与碳/环氧复合材料匹配的金属是钛合金和不锈钢等；

② 从设计上采取措施。防止电解质溶液积聚；从工艺上对连接接头进行全密封。防止电解质溶液渗入，避免腐蚀电池的形成；

③ 对不宜直接接触又必须相连的材料。必须采取垫玻璃纤维或 Kevlar 布、涂胶或涂漆等防腐措施；重要或易腐部位，应该采取接头全密封的方法来防腐；

④ 连接中可采用湿装配。即连接时在紧固件上或连接孔中涂胶进行装配，除隔离外还会起到密封作用。在铆接中更应该重视湿装配的作用，因为湿装配不仅可以防腐，而且对铆接中难以完全避免的工艺损伤有弥补作用。

(8) 填隙要求

对非结构填隙垫片，相接触零件的间隙不应超过 0.8 mm。过大的间隙引起过大的螺栓弯曲、非均匀挤压应力和加载偏心任何超过 0.13 mm 的间隙都应加垫片，以便使夹紧引起的层间应力最小。

3.1.4 铆接设计

(1) 铆接设计要求

铆接设计的连接几何参数应参照本章 3.1.3 节表 14.8-3 规定的范围选取。层压板的铺层设计应按本章 3.1.3 节规定的原则进行。

(2) 铆钉的选取原则

铆钉的选取原则如下：

1) 铆钉材料要求除能防止电化学腐蚀和具有高的比强度外，还应具有良好的塑性，以满足铆接装配工艺要求。为防止电化学腐蚀，应优先选用钛合金、纯钛和钛铌等铆钉。铝合金及低合金钢铆钉，由于与复合材料电位差大，不宜选用。A286 和蒙乃尔合金比强度低，较少采用；与碳接触的不锈钢紧固件应是永久性的，并用密封剂进行湿装配；

2) 应优先选用双金属铆钉、拉铆性环槽钉和抽芯铆钉，以避免复合材料板受撞击和孔壁因钉杆胀粗而损伤；

3) 铆钉直径一般不应超过 4 mm，否则不但成形困难，复合材料板也容易造成损伤。在满足结构要求的情况下，应尽量使用平头或半圆头钉头；

4) 在可拆卸的非受力或次受力构件以及某些内部构件上，从降低重量和成本考虑，也可使用少量铝合金铆钉，但铆接必须湿装配，并采取严格的防电化学腐蚀措施；

5) 不要锤击复合材料结构中的铆钉。如果在钉尾一侧使用垫片，能够使用压铆。

(3) 提高拉脱强度的措施

在像舵面或口盖等蒙皮较薄的外表面结构，可采用在铆钉埋头窝处安装钛合金或不锈钢加强窝等措施，以便提高蒙皮的拉脱强度。

(4) 采用可靠的防电化学腐蚀措施

应该更重视湿装配的作用，因为湿装配不仅可以防腐，而且对铆接中难以完全避免的工艺损伤有弥补作用。另外，应在复合材料与金属构件的接触部位，采用垫玻璃布、涂胶或涂漆等防腐措施。重要或易腐部位，应该采取接头全密封的方法来防腐。

(5) 铆接工艺要求

1) 制孔和铆接应符合规定的工艺规程。在制孔、划窝和铆接过程中应进行严格的质量控制和检查，重要部位还应进行无损检测。

2) 制孔时的钻出部位应粘贴玻璃布或固化胶层，或者垫上工艺垫板以防损伤。

3) 复合材料构件和金属构件相连部位，在结构允许的条件下，尽可能在金属表面成形镦头，若在复合材料构件上成形，应加上钛或钛合金或不锈钢垫圈。

4) 对必须采用普通实心铆钉的部位，应尽可能选用压铆工艺。在无法实行压铆的部位，才考虑进行锤铆，铆锤一般采用 MSI 型铆枪，忌用大功率铆枪。

5) 铆接实心铆钉时，在镦头成形部位必须加纯钛垫圈。

3.1.5 机械连接疲劳

机械连接是复合材料主承力结构的主要连接形式。为满足结构完整性要求，除静强度和刚度外，机械连接还必须满足疲劳、损伤容限和功能要求。机械连接部位较大的应力集中使它成为主承力结构的重要疲劳薄弱环节之一。由于复合材料连接的寿命预估方法尚未成熟，目前工程上确定疲劳强度的主要手段是试验，尤其在复杂环境条件下更是如此。

合理设计的机械连接要考虑三条疲劳失效准则，在湿热/温载谱作用下：

钉孔拉伸、剪切和挤压破坏；钉孔永久伸长变形超过允许值；连接剩余强度低于设计要求值。上述三条中任何一条最先达到，连接的寿命就终结。一般情况下钉孔永久伸长变形最先达到限值，所以成为很重要的失效准则。

钉孔永久伸长变形的限值取决于其可能损及结构完整性的后果。按照美国军用标准 MIL-A-87221 的变形规定：航空器在任何允许的使用和维护中，由温度、载荷及其他因素不应引起的结构变形：

1) 妨碍或降低航空器的机械操作，或在操纵面与相邻结构之间引起卡死或干扰；

2) 影响航空器的气动特性，以致不能达到保证的性能或飞行品质要求；

3) 在任一零件、组件或部件上产生有害的变形、有害的失稳、或者超出屈服点，以致需要随后的维修；

4) 要求修理或更换任一零件、组件或部件。

钉孔变形作为结构变形的一种类型必须遵循上述变形规定。也就是要根据连接接头所在具体结构部位上变形所引起的危害程度来控制变形的具体量值。一般要求钉孔永久伸长变形不应超过直径的 5%。

试验结果表明层压板机械对称连接在一般机动谱及突风谱作用下，如果限制载荷对应的 K 值小于 0.67，则拉-拉和压-压疲劳并不明显，可按静强度准则设计。高速飞机湿热/温载谱和 K 值较高的拉-压疲劳作用下或不对称连接设计应注意疲劳问题。还表明机械连接疲劳与湿热环境作用后剩余强度不低于原静力强度。疲劳对工艺缺陷、表面与内部分层不敏感，表现出较强的抗损伤扩展能力。疲劳加载下基体主控层压板的高周范围及纤维主控层压板，在发生急剧破坏前，损伤的宏观标志不明显，为使用中提前检测损伤、防止破坏造成了困难，应加以注意。

3.2 主承力连接区设计

3.2.1 多钉连接设计特点

复合材料的力学行为与金属的最大差别，就是它的各向异性和脆性。金属是塑性材料，具有重新分配载荷的能力，这就使得多钉连接的各个钉孔受力均匀，校核强度时即可认为各个钉均匀受载。但是复合材料属脆性材料，决不可如此处理。通常（纤维控制的）复合材料层压板到破坏以前一直呈线性，材料不会出现局部屈服或应力重新分配，基本不具有重新分配载荷的能力。既使在极限载荷时，无论钢钉或钛钉连接，各排钉承载的不均匀性与初始载荷时相比并没有多大改善。于是各个钉孔受力严重不均匀，这就影响了连接强度。优秀的连接区设计就是要采取有效措施，降低受载最严重一排螺栓的承载比例。

对于纤维复合材料层压板多排螺栓连接，在受拉和受压情况下都是受挤压-旁路载荷共同作用支配的，想要达到高

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

使用应变的关键是限制受载最危险部位的挤压应力。通过裁剪连接的几何形状，可以得到使第一排或最外一排钉承受低挤压高旁路的钉载分布。对于连接效率高的接头设计，在室温条件下基本蒙皮层压板中毛面积应变可以达到0.005。

层压板的纤维铺叠方式是一个设计变量，优化连接使应变最大并不能保证是强度最高或者重量-效率最好的连接设计。支配复合材料螺栓连接设计的主要参数是必须传递的总载荷，而不是周边结构的使用应变水平。

3.2.2 连接区设计一般原则

多钉连接设计应注意和遵循以下原则：

1）首先设计连接区，然后扩展到基本结构。应优化连接区层压板的纤维铺叠方式，原则是使连接传递的总载荷最大而不是周边结构的应变最大。

2）各排钉的承载比例主要与被连接构件的相对刚度有关，为使多排钉连接承载比例比较均匀，应尽量使被连接构件的刚度相近；紧固件的刚度也有一定影响。

3）为提高多排钉连接的承载能力，应对参数进行优选。采取变钉径变厚度等措施，以便降低最大承载孔的挤压应力；应采用均匀厚度的蒙皮和斜削搭接板的连接。采用斜削的搭接板可以优化螺栓载荷分布，包括为了降低第一排螺栓承受的载荷。试验和分析表明，此种连接效率较高，其他连接效率较差。但采用复合材料斜削搭接板时应注意，应采用斜削的垫圈，不可用局部铣出一个平台来安装螺栓和螺母，因为这种加工方法可能使表面有小裂纹出现。

4）即使对于同样的材料和铺层，上、下搭接板的总厚度也应稍微大于中间蒙皮的厚度。其目的是使搭接板的应力低于蒙皮的应力，防止搭接板分层破坏；否则的话，破坏总是发生在搭接板处。这是因为无论在受拉或受压情况下，在整个厚度上是否有夹持对其强度有较大的影响。相对于被搭接板夹在中间的蒙皮而言，位于两侧的搭接板要弱一些。因此，即使对于同样的材料和铺层，位于中间的蒙皮的挤压强度大于两侧搭接板的挤压强度，故两侧搭接板的总厚度需要稍微大于中间蒙皮的厚度。

5）避免蒙皮加强。作为基本设计原理，从成本和基于蒙皮可修理性两方面考虑，只要可能就应避免蒙皮加强。在连接效率最大的螺接区域中，蒙皮加厚就意味着加厚范围外的螺栓连接或螺接修理，不再可能恢复到结构极限强度。于是，只当从其他设计考虑认为是正确时才允许蒙皮增强，但是接头自身不能受载到使周围结构达到不能修理的程度。

6）接头强度对连接的几何形状和采用的纤维及树脂的种类是相当敏感的，但对在最佳设计的纤维铺层范围内的微小变化不太敏感。对于碳纤维层压板多排连接 W/D 的最佳值约为4～5。

7）连接设计要正确考虑紧固件直径/板厚比，以保证紧固件不是薄弱环节。由于螺栓弯曲弹性变形的增加导致夹持力的减小和挤压应力许用值的明显降低，应力求避免。因此，不能仅仅根据由常规的剪切强度来选择紧固件尺寸使重量降至最小的原则，还应当考虑紧固件的刚度。

8）采用通过衬套实现紧固件干涉配合的连接，与衬套相同外径的螺栓连接相比，强度并未增加，一般还稍有降低。这是因为干涉配合带来的钉载分配改善的好处被螺栓弯曲所抵消。

9）材料选择应扬长避短，不宜采用复合材料的零件应采用金属。斜削搭接板宜采用金属，理由如下：

受拉伸多排钉连接组合件，采用复合材料斜削搭接板，斜削元件上采用凸头紧固件，如果在螺栓头和螺母下面将斜削的纤维复合材料层压板弄平会产生危险的剥离应力和局部应力集中，连接由于高剥离应力和层间应力而过早破坏。

如果用斜削垫圈将增加成本和装配工艺的复杂性。于是为方便紧固件的安装，采用在斜削表面上局部弄平的金属搭接板，工艺简单，成本又低，而且避免了潜在的破坏模式。因此是比较合适的。

T形搭接件和角盒件也宜采用金属。在有高的面外应力存在的位置，复合材料也是不宜采用的。其数值很难解析预示和实验测量。基于同样理由，以及与采用铝合金相比成本过高，角盒件采用复合材料也是不现实的。

由于采用金属材料，搭接板虽然稍重一点，但是搭接板（或紧固件）较小的重量增加是值得的，它可使大面积的厚蒙皮的效率达到最大。对于大的飞机来说，搭接板的重量占整个机翼重量的百分比是相当小的，不应只根据搭接板和紧固件的最小重量来评价搭接板的效率。

10）受压缩载荷的连接强度一般均大于受拉伸情况　精心利用上述原则的例子见图14.8-16。优化的搭接结构包括等厚度蒙皮和带斜削的搭接板，变直径紧固件。邻近蒙皮对接处最内一排的螺栓直径最大，$S/D=3$。在蒙皮上此处无旁路载荷，在蒙皮内端位置搭接板上，最大挤压载荷与旁路载荷同时作用在该处，故搭接板必须适当地加厚。研究结果表明，斜削板的板厚取基本板厚的1.5倍为最佳。基本板厚为12.7 mm，斜削板总厚应取19.1 mm，即上、下两块搭接板厚度各为9.5 mm。中间两排的螺栓直径居中，$S/D=4$。最外一排螺栓直径最小，$S/D=5$。搭接板外端的厚度不宜太小，应防止承载较大，而使层压板发生剪切破坏。

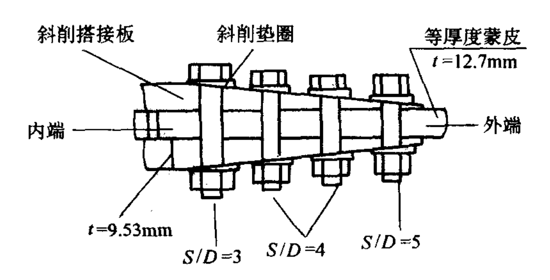


图 14.8-16　参数优选的复合材料多排螺接接头

3.3 机械连接静力分析

复合材料结构机械连接的静力分析一般包括以下三方面内容：

1）从总体结构分析确定机械连接所受的外力，在进行连接分析时一般均已给出；

2）由机械连接所受的外力确定各个钉孔处的挤压载荷和旁路载荷；

3）评定机械连接的强度。有两种方法可供采用：一种方法是利用半经验破坏包线，另一种方法是进行细节分析，然后利用材料的失效准则和特征曲线。

3.3.1 机械连接钉载分配有限元分析

目前确定复合材料机械连接载荷分配的方法主要有三种：经典的刚度方法、弹性力学方法和有限元方法。本节只介绍应用比较普遍且适用性较广的有限元方法。有限元方法的优点是既适用于多钉规则排列又适用于多钉非规则排列和复杂形状的连接。其他两种方法请参阅《复合材料连接手册》（谢鸣九主编，北京：航空工业出版社，1995）第4章。处理复合材料机械连接时，应牢记两个与金属不同的特点：第一，复合材料层压板的刚度和强度与载荷的方向有关；第二，复合材料层压板一直到破坏都呈现近似的线弹性行为，几乎不具有载荷重新分配的能力。

鉴于MSC/NASTRAN程序在航空部门应用较多，因此主要介绍利用NASTRAN程序计算钉载分配应注意的事项。

（1）元素模拟

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

有限元法求解钉载分配的要点是将紧固件（钉）视为钉元素，将钉元素的两个端点置于被连接件的有限元网格节点上。

1）紧固件的模拟 工程上通常用剪切钉元（CELAS2 等弹簧元）及梁元（BAR 元）模拟钉。但梁元应用得更多，这是因为梁元可以考虑弯曲的影响。梁元即可用于双剪连接也可用于单剪连接，而弹簧元仅适合于双剪连接。

2）被连接板的模拟 被连接板用 QUAD4 元素模拟，有薄膜和弯曲两种情况。当紧固件用梁元模拟时，一般采用弯曲板元。当紧固件用弹簧元模拟时，用弯曲板元没有意义。对于单列多钉连接常用的几何尺寸，建议沿板宽设置不少于五个节点，钉间不少于一个节点。

（2）钉的柔度

复杂机械连接中超静定内力的分配取决于被连接构件和钉的刚度。每个钉对连接区柔度的贡献与钉的刚度、被连接构件的刚度和载荷偏心度有关。

1）线性分析 通常忽略钉与孔的摩擦和间隙，假设钉的载荷－变形行为在加载期间自始至终是线性的。对于初步设计，钉的柔度 α 可以采用下述比较简单且精度满足工程要求的关系式：

$$\alpha = L/K_s = L/A_s G \qquad (14.8\text{-}2)$$

式中，K_s 为钉的剪切刚度；A_s 为钉的剪切面积；G 为钉的剪切模量；L 为钉的有效长度。

单剪情况的有效长度 L 取被连接板总厚度的 1/4，双剪的有效长度 L 取单剪值的 1/2。式（14.8-2）只考虑了钉的剪切，忽略了（单剪搭接）钉弯曲和刚体旋转的影响。因此用式（14.8-2）得到的钉载分布稍微严重一些。

2）非线性分析 由单钉连接的挤压破坏试验可得到载荷-位移（P-δ）曲线，一般采用双线性曲线模拟，如图 14.8-17 所示。在非线性强度分析中，应允许一些螺栓挤压失效，但仍然能承受载荷。采用非线性分析可更精确地进行载荷分配分析，使强度预估也就更准确一些。

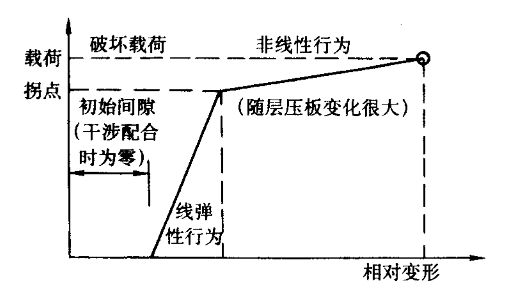


图 14.8-17 双线性曲线模拟载荷-位移（P-δ）曲线

3.3.2 细节应力分析方法

在求出了钉载分布之后，即知道了各个钉孔处的挤压载荷和旁路载荷，就可用单钉孔连接的分析方法，计算钉孔附近的细节应力或应变分布，然后，选择合适的失效准则和特征曲线估算其强度和破坏模式。

单钉连接的理论分析方法主要有解析法和有限元法。在进行有限元分析时，在像开孔附近、连接过渡区附近等高应力梯度区，必需采用比较密的网格。连接分析应考虑图样允许的填隙垫片极限尺寸的影响，因为加垫片可能降低连接强度。还应该考虑制造参数的影响，例如孔的垂直度（10°）和松配合孔等。

单钉连接应力分析方法详见《复合材料连接手册》（谢鸣九主编，北京：航空工业出版社，1995）第 4 章。

3.3.3 经验分析方法

复合材料结构机械连接传统的静力分析一般方法是，首先用有限元或其他方法确定各个钉孔处的挤压载荷和旁路载荷后，然后选择受载较严重的一些钉孔，逐个进行细节分析，以便得到钉孔区域附近的应力分布，最后利用破坏假设和材料的失效准则评定机械连接是否破坏。细节应力分析方法的弊端是不仅需要耗费大量的人力和物力，而且要用到失效准则，但问题是至今还没有一种公认有效的失效准则，而且有些准则也带有经验的性质。一般来说，钉载分配分析是比较准确的，估算强度的误差主要来自失效准则。采用由试验得到的破坏包线（图 14.8-18）来判断连接是否破坏就避免了繁杂的细节分析和令人争议的失效准则。

在用有限元或其他方法确定各个钉孔处的挤压载荷和旁路载荷后，现在通常选用经验分析方法估算强度，即采用由试验得到的破坏包线（图 14.8-8）来判断连接是否破坏，详细情况请参阅《复合材料连接手册》（谢鸣九主编，北京：航空工业出版社，1995）第 4 章。

（1）拉伸载荷情况

在挤压和旁路载荷的共同作用下，假定满足下列方程时接头发生拉伸破坏：

$$K_{bc}\sigma_{br} + K_{tc}\sigma_{net} = \sigma_b \qquad (14.8\text{-}3)$$

式中，σ_b 为光滑层压板拉伸强度；σ_{br} 为被研究受载螺孔的挤压应力；σ_{net} 为由旁路载荷引起的净截面拉伸应力；K_{bc} 为受载孔挤压应力集中减缩系数；K_{tc} 为开孔拉伸应力集中减缩系数。

$$K_{tc} = 1 + C(K_{te} - 1) \qquad (14.8\text{-}4)$$

$$K_{te} = 2 + (1 - D/W)^3 \qquad (14.8\text{-}5)$$

$$K_{bc} = \{1 + C[1 + (W/D - 1) - 1.5 \times \frac{W/D - 1}{W/D + 1} \times \theta]\}/(W/D - 1) \qquad (14.8\text{-}6)$$

式中，K_{te} 为各向同性材料同样几何形状的开孔应力集中系数；W 为单列多排钉试件板宽，多列多排钉试件的钉间距；D 为试件孔径；θ 为可取 1.0；C 为应力集中减缓因子，见图 14.8-19。

式（14.8-3）的左边可以看做是作用在钉孔处的挤压载荷和绕过钉孔的旁路载荷对拉伸应力所产生贡献的总和，当其达到光滑层压板拉伸强度 σ_b 时发生破坏。

另外当挤压应力达到挤压破坏强度 σ_{bru} 时接头发生挤压破坏：

$$\sigma_{br} = \sigma_{bru} \qquad (14.8\text{-}7)$$

式中，σ_{bru} 为挤压破坏强度；

破坏包线如图 14.8-18a）所示，其中斜线段代表满足式（14.8-3）的拉伸破坏，平直段代表满足式（14.8-7）的挤压破坏。

（2）压缩载荷情况

在挤压和旁路载荷的共同作用下，假定满足下列方程时接头发生挤压破坏：

$$\sigma_{br} + \sigma_{net} = \sigma_{bru} \qquad (14.8\text{-}8)$$

满足下列方程时接头发生压缩破坏：

$$K_{tc}\sigma_{net} = \sigma_c \qquad (14.8\text{-}9)$$

式中，σ_c 为光滑层压板压缩强度。

当缺乏填充孔的 K_{tc} 值时，可取受拉开孔的 K_{tc} 值和 1 的平均值。

破坏包线如图 14.8-18b 所示，其中斜线段代表满足式（14.8-8）的挤压破坏，垂直线段代表满足式（14.8-9）的压缩破坏。

（3）应力集中减缓因子 C

应力集中减缓因子 C 考虑了复合材料特有的各向异性、不均匀性、非线性和损伤等材料特性，C 值由复合材料试件的试验结果确定。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

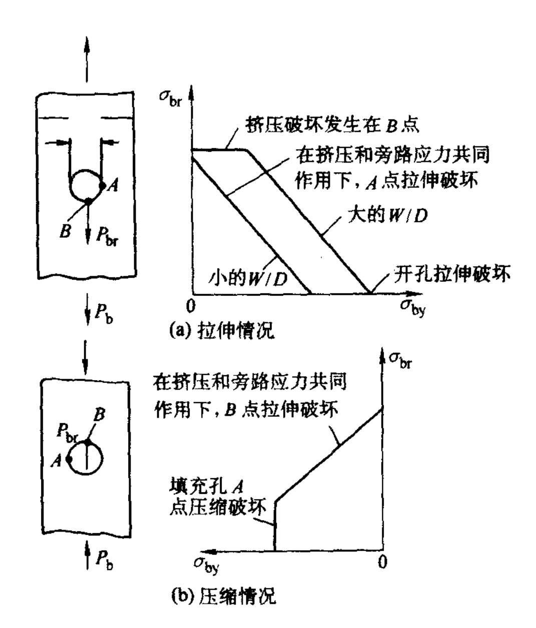


图 14.8-18 破坏包线

应力集中减缓因子 C 值是应用经验方法的关键。由于各向同性材料开孔和受载孔的应力集中系数是已知的，只要 C 值确定了，通过线性关系就可以求得复合材料应力集中折减系数，从而可以估算连接强度。

图 14.8-19 给出了根据单钉连接大量常温试验结果得到的 C 值随铺层变化的曲线。曲线主要根据 HT3/QY8911 的试验数据，同时也参照了 HT3/5222 和 HT3/4211 的试验结果，图中标注了机械连接的试验参数。

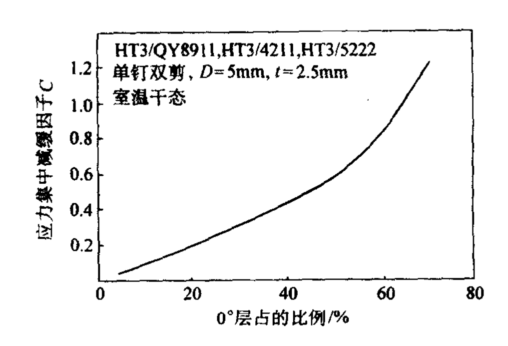


图 14.8-19 应力集中减缓因子 C 随铺层比例的变化

C 值一般在 0～1.0 之间，如果层压板的 0°层比例太大，±45°层比例太少，C 值将大于 1，失去了应力集中减缓因子的意义，但仍可用来预示单钉连接强度。

如果缺乏试验数据，对于碳纤维树脂基体复合材料，在推荐的连接区铺层范围内，C 值可以取层压板所含 0°层的百分比。

(4) 破坏包线

破坏包线是在得到钉载分布后用经验分析方法估算连接强度的基本依据。破坏包线由单钉连接试件和单（无载）孔试件得到，方法如下：

1) 由无载孔（填充孔）试件拉伸或压缩强度可以得到横座标上的旁路应力点；

2) 由挤压破坏的宽板（$W/D=6\sim8$）试件的挤压强度得到挤压强度截止线；

3) 由应力集中减缓因子 C 值和连接的几何形状确定代表拉伸破坏的斜线段。

3.4 机械连接强度校核

3.4.1 全碳纤维复合材料许用挤压强度值

本节数据不仅适用于单钉连接，同时也是多钉连接强度的基础。所给连接强度数据全部是受拉伸载荷的结果，用于压缩载荷时将偏于安全。

(1) 许用挤压强度值

为保证结构的完整性，许用挤压强度值一般不应大于初始挤压破坏强度，因此，许用挤压强度值的选取与挤压失效准则密切相关。失效的定义不同，确定的初始挤压破坏强度有很大差异。失效准则有两类：一类基于应力，保证连接有足够的强度；另一类基于受载孔的变形，保证连接有足够的刚度。目前采用较多的是基于受载孔变形的准则，不同国家、不同部门选取的孔失效变形从 0.5% 到 6% 不等。

推荐按下列原则确定受载孔的初始挤压破坏强度：取载荷 - 位移曲线上第一个斜率突变点和孔径变形 4% 所对应的值中的较小者。经验表明，初始挤压破坏强度的最小值可取挤压强度 σ_{bru} 的一半。

初始挤压破坏强度与挤压强度 σ_{bru} 的比值大小与材料体系和铺叠方式有关。一般来说，该比值随 ±45°层比例的增加而减小。对于连接区常用的层压板，比值一般在 0.55～0.66 之间。

许用挤压强度值的选取还应考虑连接的重要程度、结构特点、载荷种类、耐久性和使用环境等因素的影响。在规定拧紧力矩下，许用挤压强度值可按下式确定：

$$[\sigma_{br}]=C_w C_e C_p C_d C_s C_{en} K\sigma_{bru} \tag{14.8-10}$$

式中，C_w 为挤压强度宽度修正系数；C_e 为挤压强度端距修正系数；C_p 为挤压强度载荷方向修正系数；C_d 为挤压强度孔径修正系数；C_s 为挤压强度单剪连接修正系数；C_{en} 为挤压强度环境修正系数；K 为考虑初始破坏、耐久性、老化和工艺质量等因素影响的系数，通常取 K 值在 0.50～0.66 之间；σ_{bru} 为挤压强度，MPa。

几种复合材料的挤压强度见图 14.8-20，各种修正系数见图 14.8-21。

对于连接区常用的层压板（0°层＝25%～50%，±45°层≥40%，90°层＝10%～25%），在 $W/D\geq6$、$e/D\geq4$、$D/t=1.0\sim2.0$、$D=5$ mm、双剪连接、拧紧力矩 4 N·m、室温、干燥条件下，HT3/QY8911 许用挤压强度值可取 550 MPa，HT3/4211 可取480 MPa。

式（14.8-10）首先公开发表在《复合材料连接手册》（谢鸣九主编，北京：航空工业出版社，1995）第 5 章。该公式简洁、方便、有效。用从试验得到的各种修正系数考虑了众多参数的影响，避免了传统上既要校核挤压，又要校核拉伸，还要校核剪切强度的繁杂作法。这种方法已得到国内外的认可，成功应用于多种飞机结构连接设计。

(2) 挤压强度

为充分发挥复合材料的承载能力，连接设计中几何参数的选择一般均要求产生挤压型破坏或与挤压相关的组合型破坏。因此，发生挤压型破坏的挤压强度是连接设计的基础。但是破坏模式不仅与几何参数有关，还与铺叠方式有关。在连接区要求的铺层范围内，取 $W/D=6$ 和 $e/D=4$ 就可以基本保证发生挤压型破坏。本节给出的各种层压板的挤压强度 σ_{bru} 均由（极限）破坏载荷 P_{ult} 除以挤压面积 Dt 得到。

图 14.8-20a 给出了 HT3/QY8911 和 HT3/5222 复合材料层压板的挤压强度 σ_{bru}。图 14.8-20b 给出了 HT3/4211 复合材料层压板的挤压强度 σ_{bru}。试验参数如下：试件受双剪，试件孔径为 5 mm，板宽不小于 6 倍孔径，端距不小于 4 倍孔径，孔径 - 板厚比为 2，载荷方向与 0°纤维方向一致。夹具为钢

制，其刚度约为试件刚度的 8 倍，采用 30CrMnSiA 钢制螺栓加载。孔与螺栓的配合精度为 H8/h8，螺栓拧紧力矩为 4 N·m。垫圈内径 5.5 mm，外径 10 mm。

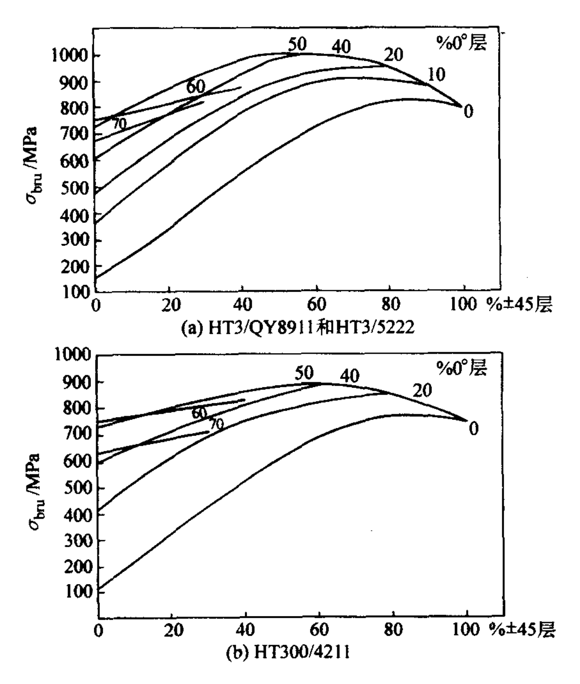


图 14.8-20　几种材料体系的挤压强度

(3) 挤压强度修正系数

当实际使用参数与得到图 14.8-20 的参数不相同时，需对图中所给的挤压强度进行修正，才能应用。本节给出的挤压强度修正系数主要根据 HT3/QY8911 层压板的试验结果，也参照了 HT3/5222 和 HT3/4211 的结果，适用于碳纤维树脂基复合材料层压板。本节所用层压板代号见表 14.8-5。

表 14.8-5　层压板代号

层压板代号	铺层比例 (0°/±45°/90°)	铺层顺序
2	70/20/10	$[45/0/0/-45/0/0/0/90/0/0]_S$
4	50/40/10	$[45/0/-45/0/90/0/45/0/-45/0]_S$
6	30/60/10	$[45/0/-45/0/45/90/-45/0/45/-45]_S$
8	0/100/0	$[\pm 45]_{5S}$
9	50/0/50	$[0/90]_{5S}$
10	25/50/25	$[45/0/-45/90]_{2S}$

1) 挤压强度宽度修正系数 C_w　图 14.8-21a) 示出了几种代表性层压板的挤压强度宽度修正系数 C_w。

2) 挤压强度端距修正系数 C_e　图 14.8-21b) 示出了几种代表性层压板的挤压强度端距修正系数 C_e。

3) 挤压强度载荷方向修正系数 C_p　图 14.8-21c) 示出了两种层压板的挤压强度载荷方向修正系数 C_p，基本上概括了推荐的连接区的铺层范围。一般来说，0°层愈多，挤压强度受载荷方向的影响愈大，即 C_p 降低得愈多；±45°层愈多，挤压强度受载荷方向的影响愈小，即 C_p 降低得愈少。

4) 挤压强度孔径修正系数 C_d　当机械连接几何尺寸（W/D、e/D 和 D/t 等）和受力形式等都一样时，孔径尺寸愈大，其强度就愈低。图 14.8-19 是依据孔径 5 mm 得到的，当用于较大孔径时应采用图 14.8-21d) 示出的孔径修正系数 C_d 进行修正。

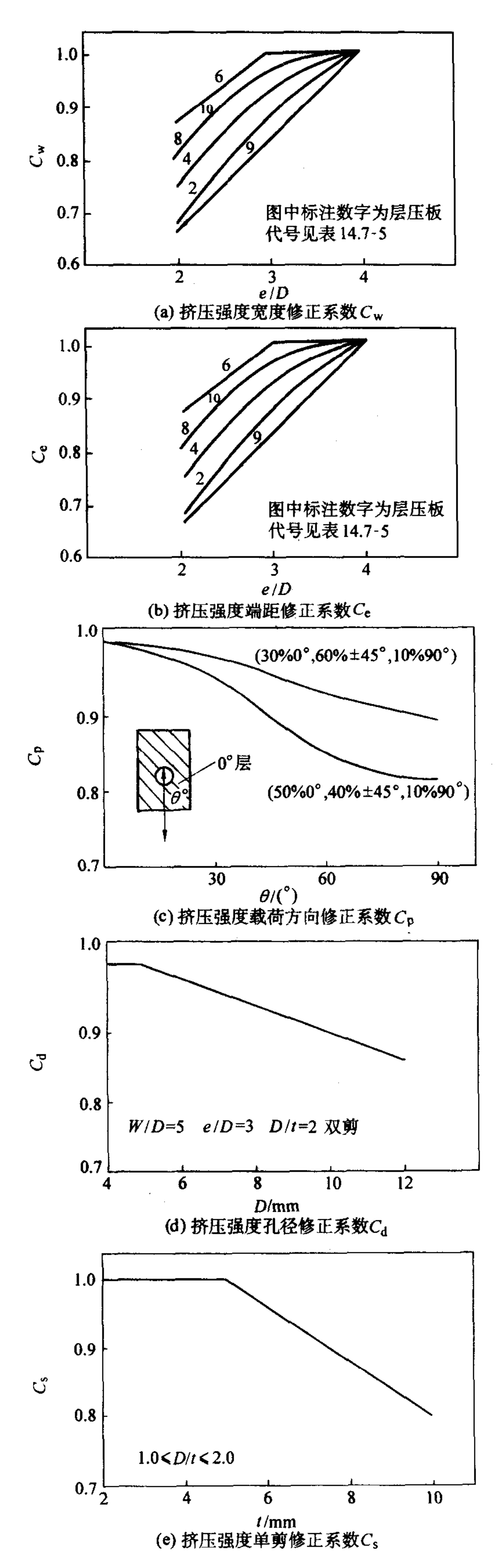


图 14.8-21　挤压强度修正系数

5) 挤压强度单剪修正系数 C_s　图 14.8-21e 给出挤压强度单剪连接修正系数 C_s。应当指出，飞机实际结构上的单

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

剪连接，由于受周围构件的支持，偏心引起的弯曲效应比支持不足的试验情况要小许多。因此，实际结构应用此处的C_s将偏于保守。

6）挤压强度环境修正系数 C_{en} 环境对复合材料层压板的挤压强度有显著影响。在推荐的连接区铺层范围内，T300/QY8911 和 T300/4211 层压板挤压强度环境修正系数 C_{en} 在表 14.8-6 中给出。

表 14.8-6 挤压强度环境修正系数 C_{en}

材料	环境条件	C_{en}	材料	环境条件	C_{en}
T300/QY8911	100°吸湿 1%	0.75	T300/4211	82°吸湿 1%	0.83
	130°吸湿 1%	0.67		100°吸湿 1%	0.75

3.4.2 单钉连接强度校核方法

1）被连接板的强度校核 挤压强度按下式校核

$$\sigma_{br} = P_{br}/Dt_e \leqslant [\sigma_{br}] \tag{14.8-11}$$

式中，P_{br}为钉载，N；D 为孔径，mm；t_e 为板的有效厚度，定义为：$t_e = t$，当 $t \leqslant D$；$t_e = D$，当 $t > D$；$[\sigma_{br}]$ 为挤压许用值，MPa。

应当说明，因为宽度和端距的影响在许用挤压强度值中已经考虑，因此，拉伸和剪切强度将自动满足，不必校核。

2）紧固件的强度校核 单剪连接紧固件的剪切强度按下式校核：

$$\tau = 4P_{br}/Dt_e \leqslant [\tau] \tag{14.8-12}$$

式中，$[\tau]$ 为紧固件的许用剪切强度值。

3）螺栓弯曲破坏曲线 传统的紧固件尺寸的设计指南一般基于紧固件的剪切强度和许用的 d/t 比值的限制。然而，这样一个通用的准则有时欠保守，有时过分保守，这取决于被连接板的相对尺寸和传递载荷的搭接板的材料而定。现介绍国外采用的一个更广泛适用的选取紧固件尺寸的方法，它考虑了被连接板的挤压强度、紧固件的剪切强度和螺栓弯曲破坏的可能性，见图 14.8-22。假设弯曲破坏既是蒙皮又是搭接板的 d/t 的函数。

图 14.8-22 的曲线仅针对双剪连接，除了中间蒙皮的挤压许用值以 ksi 单位计量外，其余均是无量纲的。该图表明，对于较小的 d/t_2 值（t_2 是一块搭接板的厚度），d/t_1 值（t_1 是中间蒙皮的厚度）大约为 1.0 时使复合材料连接的挤压许用应力值达到最大。弯曲破坏曲线表明，对于较低的 d/t 值，包括蒙皮和搭接板，螺栓的弯曲破坏可能发生在被连接板的挤压强度与紧固件的剪切强度的比值较低的情况。随着比值 d/t_2 的增大，由于偏心较小，螺栓弯曲破坏的可能性减小，于是紧固件的剪切强度就成为限制因素。最后，当比值 d/t_2 变得很大时，搭接板的挤压强度成为强度截止线，如图 14.8-22 左上部的虚线所示。还应注意到，图上的螺栓弯曲曲线只是近似的，当获得更多的试验数据时还需要进行修改。除了必需单独计算的净剖面破坏模式以外，所有其他可能的破坏模式都画在这个图上。

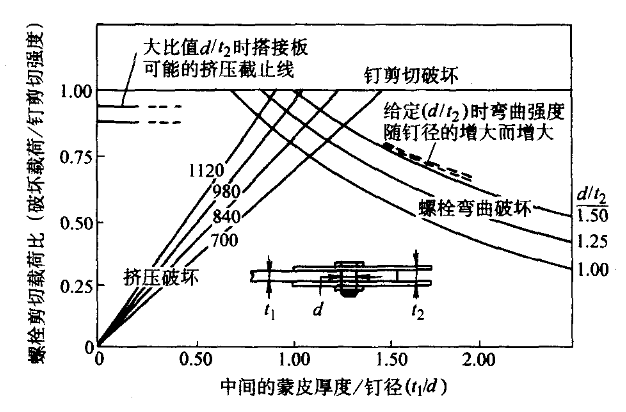


图 14.8-22 单排连接许用值

3.4.3 多钉连接强度校核

（1）拉伸载荷情况

1）挤压强度校核 已知钉载 P_{br}后，挤压强度校核同单钉连接情况一样，按式（14.8-10）进行校核。对于均匀板厚且紧固件尺寸相同的情况，只需选择沿载荷方向承载比例最大的钉孔进行挤压强度校核。

2）拉伸强度校核 受拉多排钉连接的拉伸强度校核只需将本章 3.3.3 节的式（14.8-3）右边的 σ_b 换成层压板许用拉伸应力 $[\sigma]$，即

$$K_{bc}\sigma_{br} + K_{tc}\sigma_{net} = [\sigma] \tag{14.8-13}$$

式中，$[\sigma]$ 为层压板许用拉伸应力，MPa，$[\sigma] = E_{xt}[\epsilon]$；$E_{xt}$为层压板纵向拉伸弹性模量，MPa；$[\epsilon]$ 为层压板拉伸许用应变。

设计许用应变数值基准可为 A 基准或 B 基准。采用何种数值基准应根据具体工程项目的结构设计准则而定。一般来说，对于不进行结构试验的构件或单传力结构要求采用 A 基准值；对于多路传载和破损安全结构采用 B 基准值。对于碳纤维树脂基复合材料，许用拉伸应变一般采用如下数值：A 基准，$[\epsilon_A] = 0.008\,2$；B 基准，$[\epsilon_B] = 0.009\,0$。

当排距不小于 4 倍孔径和端距不小于 3 倍孔径时，在推荐的连接区铺层范围内不会发生剪切破坏。

（2）受压缩载荷情况

受压缩载荷多钉连接的挤压强度校核只需将式（14.8-8）右边的 σ_{bru} 换成层压板许用挤压强度值 $[\sigma_{br}]$，即

$$\sigma_{br} + \sigma_{net} = [\sigma_{br}] \tag{14.8-14}$$

编写：谢鸣九（中国飞机强度研究所）

第9章　损伤阻抗、耐久性和损伤容限

1　概述

1.1　一般原理

把检测计划与对损伤威胁的认识（包括损伤扩展速率和剩余强度）结合在一起的概念称之为“损伤容限”。具体地说，结构的损伤容限是指机体结构在给定的不做修理的使用期内，存在由疲劳、腐蚀、环境、意外事故和其他原因引起的损伤时，仍能承受规定的设计载荷的能力。损伤容限的主要目标是安全性。

耐久性考虑通常与损伤容限一起来满足经济性和功能性目标。具体地说，耐久性是指结构在它预期的使用寿命期间，抵抗疲劳开裂、腐蚀、热退化、剥离、分层、磨损和外来物冲击损伤，保持所要求的强度和刚度的能力。结构在受到预期的使用载荷和环境谱时，必须具有适当的耐久性，以在整个寿命期间不会因频繁的维护、修理和更换零件而引起高昂的成本代价。耐久性主要是经济性考虑。

1.2　与复合材料有关的内容

应该把所有的结构都设计成损伤容限的和耐久的。当使用复合材料时，通常的设计目标是满足或超过用其他材料制造的同样结构所具有的设计使用和可靠性目标。由于复合材料有着优良的疲劳阻抗和腐蚀阻抗，因此有助于满足这个目标，但复合材料的某些特殊特性使得在研制安全、耐久的结构时，会提出一些具有挑战性的要求。

某些聚合物树脂的脆性产生的新问题是，它们抵抗损伤的能力，以及如果存在损伤后，损伤检出以前承受所需载荷的能力。在金属结构中主要关注的是拉伸裂纹扩展和腐蚀，而聚合物基复合材料更关注的是其他损伤，如冲击引起的分层及环境退化。此外，复合材料对压缩载荷，比拉伸载荷有着更为严重的损伤敏感性。

复合材料结构中，冲击引起的损伤通常比对金属结构更严重，且目视更不可见，同时由于性能会立即退化而增加了严重性，从而已在复合材料结构与材料评定中使用了一个新的性能——“损伤阻抗”。损伤阻抗是定义一个事件或事件包线（即用规定的冲击头和冲击能量或力的范围）与产生的损伤尺寸和形式的参数间关系的度量。

损伤阻抗和损伤容限是两个不同的物理量，前者是对具体损伤事件引起损伤的定量描述，后者描述了结构容忍具体损伤状态的能力。损伤阻抗属于耐久性的范畴，主要反映经济性（即具体结构需要修理的频繁程度）；而损伤容限则反映部件的安全使用能力。

对具体的复合材料结构应用，损伤阻抗和损伤容限的最佳平衡涉及到在设计过程的一开始，就要考虑若干技术性和经济性的因素。设计过程中损伤阻抗常常与损伤容限在材料与结构两个层次上都有矛盾。此外，选择的材料和结构构形对材料和制造成本，以及与检测、修理和结构重量有关的使用成本都有着强烈的影响。例如，韧性树脂材料体系与非韧性树脂材料相比通常改善了损伤阻抗从而降低了与低严重性冲击损伤有关的维护成本，但韧性体系的成本要高得多；此外，存在大的损伤或缺口时，韧性体系制造的结构拉伸承载能力会有所降低，需要增加材料来满足使用载荷时的结构承载能力要求，额外的材料和所增加的重量又分别增加了材料与燃油成本。

2　缺陷/损伤对强度的影响

按照出现的时机可以把损伤分为两类，即在零件制造过程中出现的结构异常称为制造缺陷，在使用过程中出现的结构异常成为使用损伤。

2.1　制造缺陷

制造缺陷通常可以分为两类：一类是铺贴和固化成形过程中产生的，例如孔隙率、分层、脱胶、夹杂、贫脂或富脂、树脂固化不完全、纤维方向偏离（或纤维弯曲）、铺层顺序错误、纤维间有空隙等；另一类是在机械加工、装配和运输过程时产生的，例如刻痕、擦伤、钻孔不当、拧紧力矩过大及冲击损伤等。

2.2　使用损伤

使用损伤主要是使用过程中出现的冲击损伤，冲击可按外来物冲击能量来分类。子弹、非包容发动机碎片、鸟撞等外来物冲击称为高能量冲击，它一般也是高速冲击，这种冲击通常产生穿透损伤，同时伴随有一定范围的分层。雷击也可能击穿结构蒙皮，产生深度分层和烧灼。这些损伤均目视易检，可以及时发现，并很快采取修理措施或更换受损部件。生产或维护用工具的掉落，叉车、卡车和工作平台这一类维护设施的撞击，操作人员无意中发生的粗暴踩踏，起飞或着陆时从跑道上卷起的石头、螺钉、轮胎碎片的撞击，以及地面停放或空中飞行时冰雹的撞击等称为低能量冲击，其中多数是低速冲击。实际上冲击损伤模式不仅取决于外来物冲击能量的大小，还与受冲击层压板的厚度密切相关。对薄蒙皮或薄面板夹层结构，冲击损伤主要表现为纤维断裂，甚至穿透，除了会降低其压缩和剪切强度外，更重要的是会使水分侵入夹层芯，使结构的耐久性出现问题。而对中等厚度（多指小于6 mm）的层压结构，冲击损伤从前表面往往很难察觉，但在内部可能已产生了大范围损伤（主要是分层和基体裂纹），因此会大大降低其压缩承载能力，从而降低了结构的损伤容限而出现安全问题。

2.3　缺陷/损伤影响的强度评定

本节的数据主要取自国外文献，涉及的复合材料体系主要是T300/5208，AS4/3501-6，AS6/2220-3这类碳/环氧树脂材料，考察的缺陷/损伤类型为孔隙率、含缺陷的孔、表面缺陷、分层和冲击损伤。虽然这些数据是20世纪70年代至80年代初的研究结果，所用材料与目前国内广泛应用的不同，但所得到的结论在一定的范围内得到了验证，可供有关人员在设计和处理生产问题时参考。

（1）孔隙率

1）对静强度的影响

① 人工制造的均布孔隙率对层间剪切和压缩静强度的影响研究表明，当孔隙率超过2%时，其强度降可能高达40%。

② 6.35 mm充填无载孔引起的压缩强度降可以覆盖孔隙率不超过2%时产生的影响。

③ 对含孔隙率层压板，可用无缺陷试样得到的环境因子来考虑环境引起的进一步强度降。

④ 由人工引入且孔隙均匀分布的层压板所得到的强度降比“生产型”孔隙率严重。有关的静强度数据可参见图

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

14.9-1～图14.9-4。

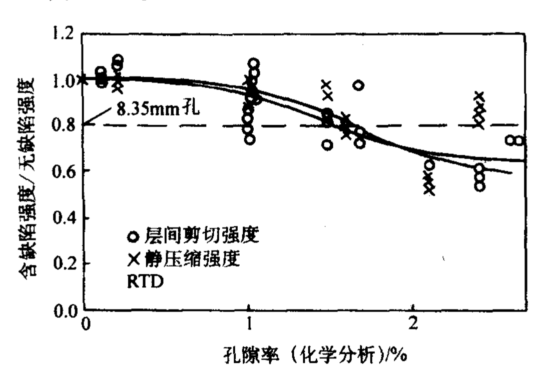


图14.9-1　室温干燥环境下孔隙率对层间剪切强度和静压缩强度的影响

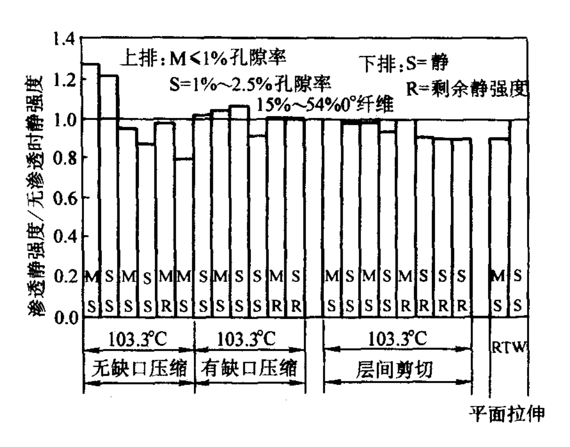


图14.9-2　"生产型"孔隙率对静强度的影响

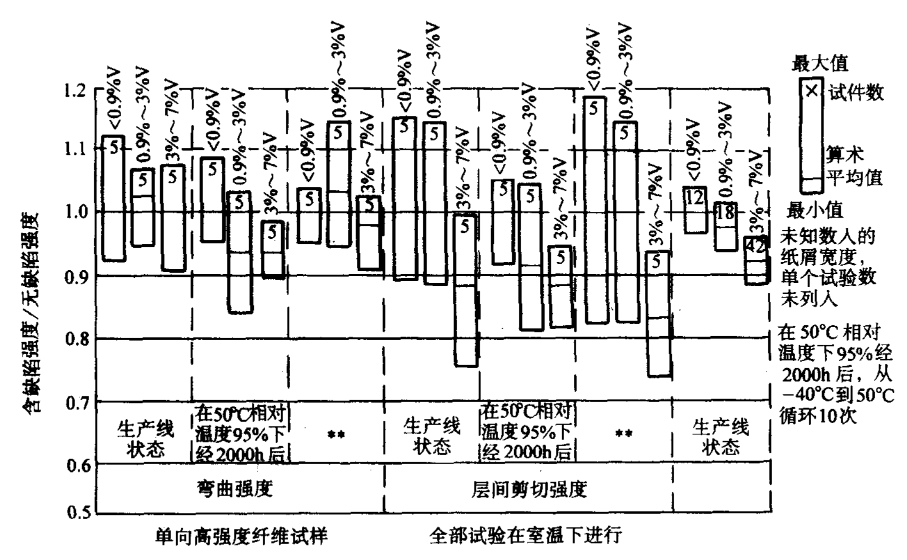


图14.9-3　孔隙率对弯曲强度和层间剪切强度的影响

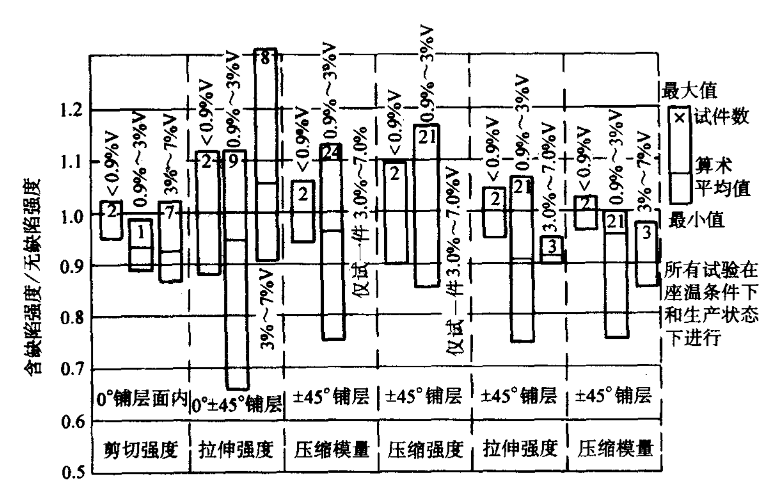


图14.9-4　孔隙率对面内剪切强度、压缩强度、拉伸强度和模量的影响

2）对疲劳强度的影响

① 用4种不同层压板在3种环境下，研究了均布孔隙率对压缩疲劳（$R=10$）性能的影响。研究表明除了±45°的层压板外，孔隙率并不增加疲劳退化速率，也就是说，一般情况下，用含孔隙板的静强度降低因子（K_p^F）作为10^6次循环时对应的疲劳强度的降低因子（K_p^s），可得到偏于安全的结果。

② 对所有孔隙率水平、载荷形式、层压板铺层，可能的疲劳极限（10^6次循环时的疲劳强度）约为相应静强度的60%。

有关的疲劳强度数据参见图14.9-5和图14.9-6。

(2) 含缺陷紧固件孔

1) 对拉伸和压缩强度的影响

① 图14.9-7所示为钻孔不当引起孔边分层的情况。当

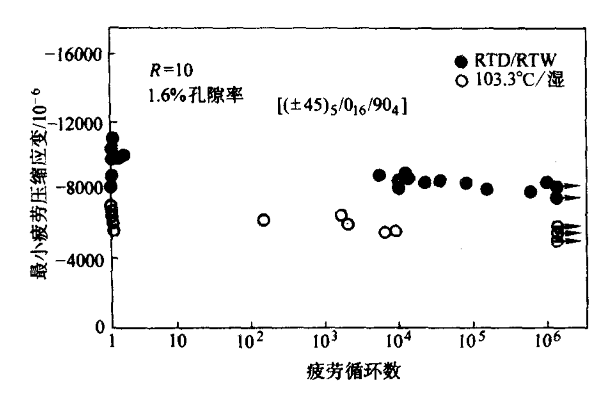
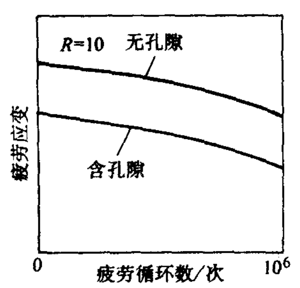


图 14.9-5　均布孔隙率对压－压疲劳性能的影响



铺层	环境	K_p^S	K_p^F
0°	RTW	0.52	0.60
90°	RTW	0.56	0.71
±45°	RTW	0.71	0.67
$[(\pm45)_5/0_{15}/90_4]$	RTD	0.81	0.84
	RTW	0.86	0.94
	103.3℃/0.8%RH	0.74	0.30

K_p^S=含孔隙/无孔隙静强度
K_p^F=含孔隙/无孔隙的 10^6 疲劳强度

图 14.9-6　2%均布孔隙率对压－压疲劳（$R=10$）退化率的影响

孔边分层达到 17.8 mm 时，其拉伸强度降不超过 10%；当孔边分层尺寸为 10.2～25.4 mm 时，其压缩强度降除有一组略大一些外，均小于 10%，总之，它对分层不敏感。图中分层沿厚度的位置从埋头孔前表面算起，在 10%～80%的范围。湿热条件为 121℃和 1%吸湿量。

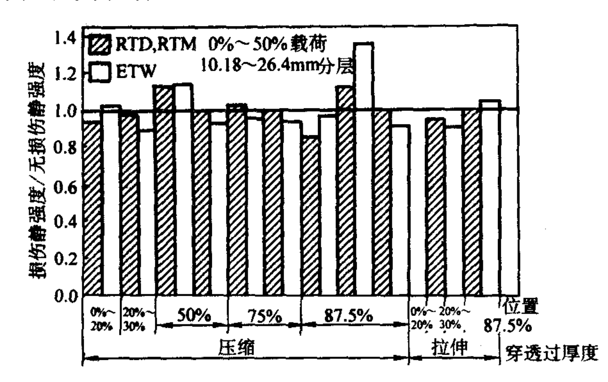


图 14.9-7　含分层紧固件孔对拉伸和压缩强度的影响

② 一般来说，孔不圆、埋头孔歪斜（偏离挤压表面）、干涉配合、紧固件多次装配、划窝过深及孔径过大等，对连接件的拉伸强度基本上没有影响。紧固件配合过小（即紧固件过大）及埋头孔朝挤压面歪斜时，拉伸强度降达 20%～30%，这是因为连接件的有效挤压面积减少了。图 14.9-8 给出了这些试验结果。

2）对挤压强度的影响　研究采用了两种不同厚度的 7300/5208 复合材料，它们的铺层方式分别为$[\pm45/0_4/\pm45/0_3/(\pm45)_2/0_2]_S$(厚 4.3 mm) 和$[45/0/-45/90_2/-45/0/45]_S$(厚 3.0 mm)。试样含一 4.76 mm 直径钉载孔，紧固件用手拧紧。所研究的缺陷类型包括：直径达 5.0 mm 的超差孔、钻孔不当引起出口处 45°铺层分层和钻头不锋利引起的孔掉渣。试验环境包括室温干燥和湿热（82.2℃，吸湿量 1%）。研究结论如下：

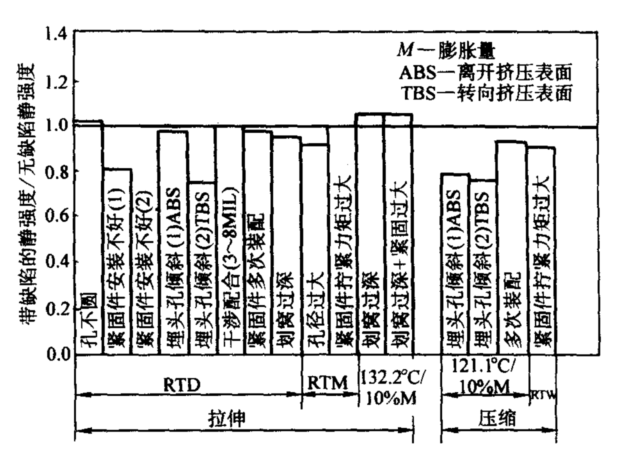


图 14.9-8　紧固件孔缺陷对拉伸和压缩强度的影响

① 图 14.9-9 给出的是掉渣对挤压屈服强度影响的试验结果。可以看出它对薄板（厚 3 mm）影响较大，室温干燥环境下降低 14%，湿热条件下降低 23%；而对厚板（厚 4.33 mm）则影响不大，仅降低 3%。

② 图 14.9-10 比较了三种缺陷类型对挤压屈服强度的影响，分别给出了 10%和 50%破坏概率的比较结果。对 10%的破坏概率，三种缺陷类型均无明显的影响；而对 50%的破坏概率，仅掉渣有较大的强度降。

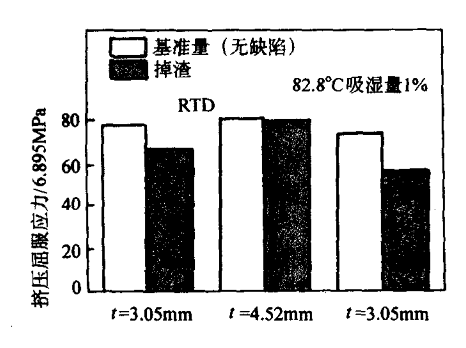


图 14.9-9　掉渣对挤压屈服应力的影响

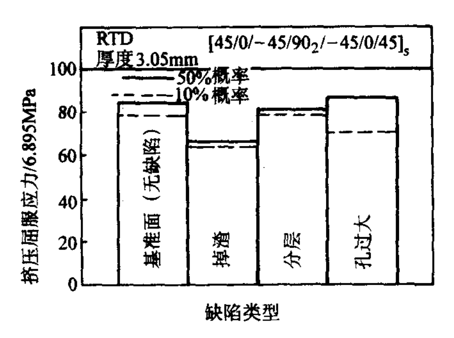


图 14.9-10　紧固件缺陷对挤压屈服应力的影响

③ 图 14.9-11 给出了掉渣、分层和孔径超差这三种缺陷类型对 3 mm 厚层压板室温干燥条件下的挤压疲劳特性（$R=-1$）的影响。采用了两种疲劳载荷水平，即 ±50%和 ±57%的平均屈服挤压强度，并对 10%和 50%两种破坏概率的结果进行了缺陷严重性的比较。结果表明 3 种缺陷给出的疲劳寿命均低于无缺陷试样，但对不同的疲劳载荷，不同缺陷形式的严重性不同。图 14.9-12 为归一化的疲劳应力与寿命间的关系，可以看出对无缺陷试样和 3 种缺陷类型，其疲劳强度退化率是类似的。

（3）表面缺陷

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

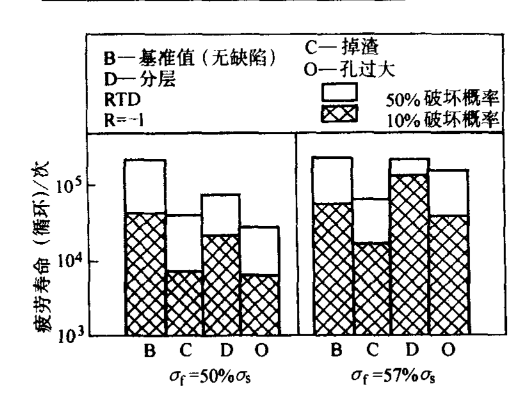


图 14.9-11 紧固件孔缺陷对挤压疲劳寿命的影响

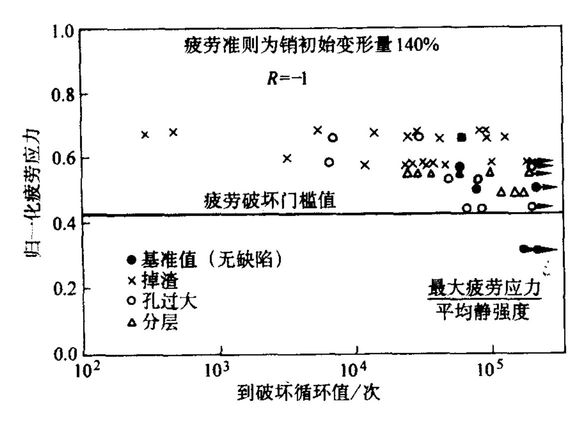


图 14.9-12 含缺陷紧固件孔的归一化挤压疲劳响应

用 T300/5208 碳/环氧树脂研究了半穿透和穿透厚度的切槽与孔对强度的影响，研究结果如下。

1）图 14.9-13 给出了静拉伸强度与缺陷尺寸关系。可以看出，当缺陷大到一定程度后，静拉伸强度趋于某一常值。对半穿透缺陷，其门槛值为 6 000 με，而穿透缺陷则为 3 600 με，而且切槽与孔对强度的影响没有明显差别。

2）图 14.9-14 所示为几种不同环境条件下半穿透与穿透切槽（长 15.9 mm）对拉伸和压缩强度的影响。在 3 种环境条件下半穿透切槽均比穿透切槽的强度高 50%。而在湿热环境（121℃，吸湿量 1.2%）下的强度与其他环境条件相比，拉伸强度没有降低，但压缩强度则降低 50%，这与无缺陷试样的结论相同。

3）对表面划伤（半穿透切槽/孔），采用直径 6.35 mm 埋头孔的数据进行设计时，可以覆盖所有的强度降低情况。

（4）分层

1）图 14.9-15～图 14.9-17 小结了分层位置和尺寸对压缩强度的影响。可以看出，较深的分层位置引起的强度降也较严重，并且按 6.35 mm 直径开孔的许用值设计的结构可以

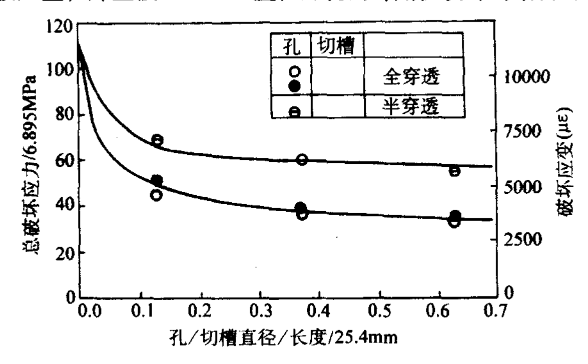


图 14.9-13 穿透和半穿透切槽/孔对静拉伸强度的影响

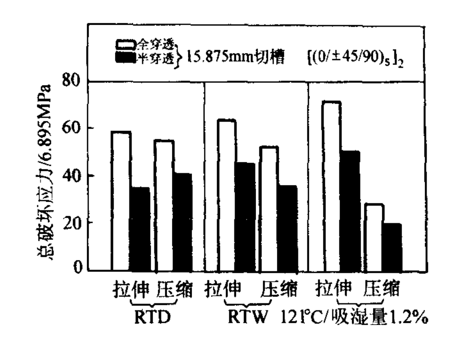


图 14.9-14 不同环境条件下穿透和半穿透切槽/孔对拉伸和压缩强度影响的比较

容许存在直径达 38.1 mm 的分层。

2）图 14.9-18 和图 14.9-19 小结了分层位置和尺寸对压缩疲劳（$R=10$）的影响。可以看出分层的疲劳极限（10^6 循环对应的疲劳强度）大约为相应状态静强度的 60%。

（5）冲击损伤

1）对静强度的影响 图 14.9-20 给出了冲击能量对压缩强度影响的例子。可以看出，压缩强度降（在同一能量水

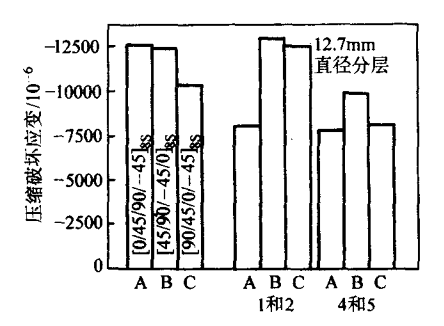


图 14.9-15 铺层顺序和分层位置对压缩强度的影响

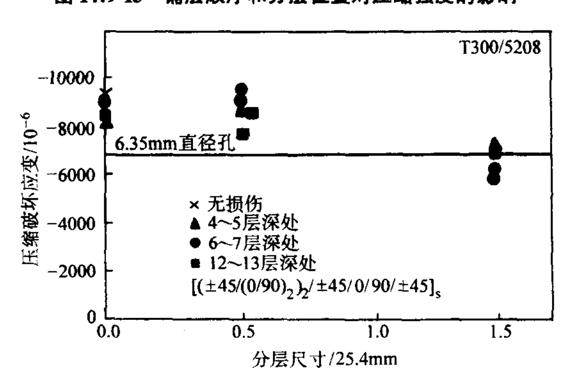


图 14.9-16 分层位置及尺寸对压缩强度的影响

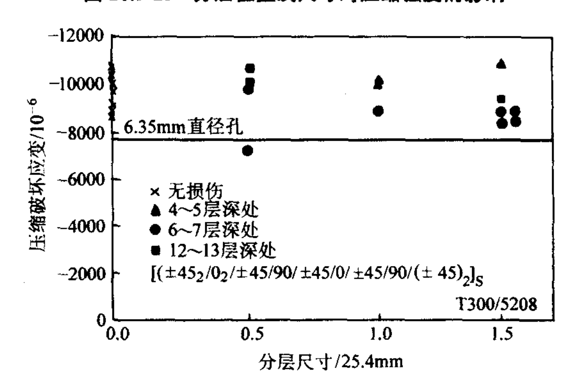


图 14.9-17 分层位置及尺寸对压缩强度的影响

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

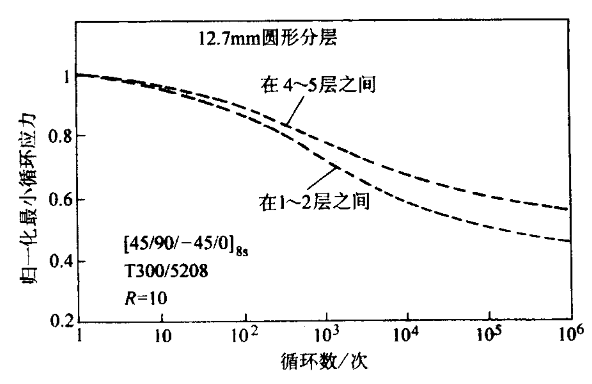


图 14.9-18 分层位置对压缩疲劳（$R=10$）性能的影响

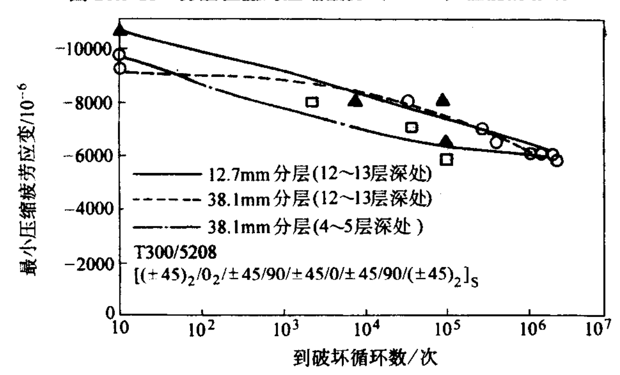


图 14.9-19 分层位置和尺寸对压缩疲劳（$R=10$）性能的影响

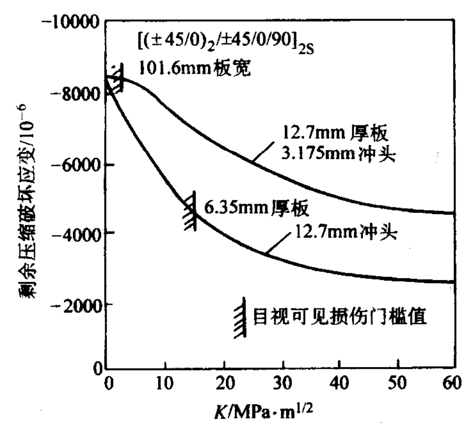


图 14.9-20 冲击能量对压缩强度的影响

平直径分层下）是冲头形状及层压板厚度的函数。对直径12.7 mm的冲头，即使在前表面尚未产生目视可检的损伤，其压缩强度就可能降低50%。可以看出：

① 钝冲击头产生的强度降比锐冲击头严重；

② 目视勉强可检的损伤能产生高达60%的压缩强度降。

2）疲劳敏感性 研究了两种冲击条件（锐器和钝器冲击）、两种层压板（$[(\pm45/0_2)_2/\pm45/0/90]_{2s}$—— A 型，$[(\pm45)_2/(22.5/67.5)_6/\pm22.5/90/0_2]_s$—— B 型）、3 种 R 比（$R=0$，-1，∞）和 3 种试验环境（室温干燥、湿冷——-54℃/1%和湿热—— 103℃/1%），试验结果示于图 14.9-21 ~ 图 14.9-23，研究结果为：

① 含冲击损伤层压板的疲劳响应由其相应状态的静强度控制，而且其应变－寿命曲线特别平坦。对所有的试验条件，疲劳极限（10^6 循环对应的疲劳强度）均为其相应静强度的60%左右。试验结果还表明，其疲劳性能对环境不大敏感。

② 在疲劳载荷下，冲击损伤的扩展无规律可循，锐器冲击引起的损伤在疲劳载荷下均可观察到损伤扩展，但钝器冲击损伤的扩展则无一定规律，有时可观察到损伤扩展，有的则观察不到。

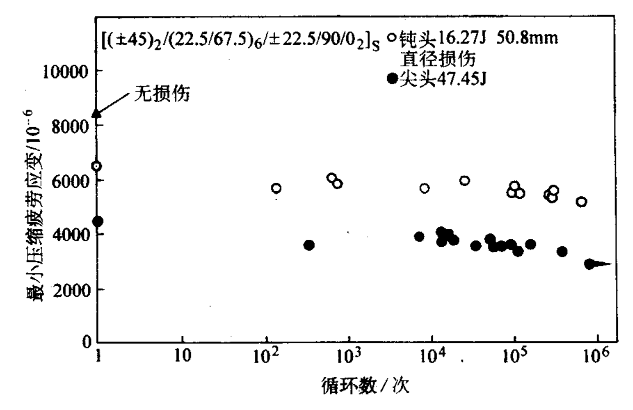


图 14.9-21 冲击损伤对拉－压疲劳（$R=-1$）性能的影响

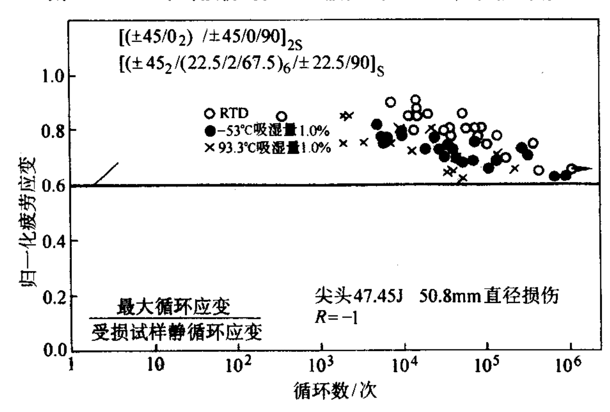
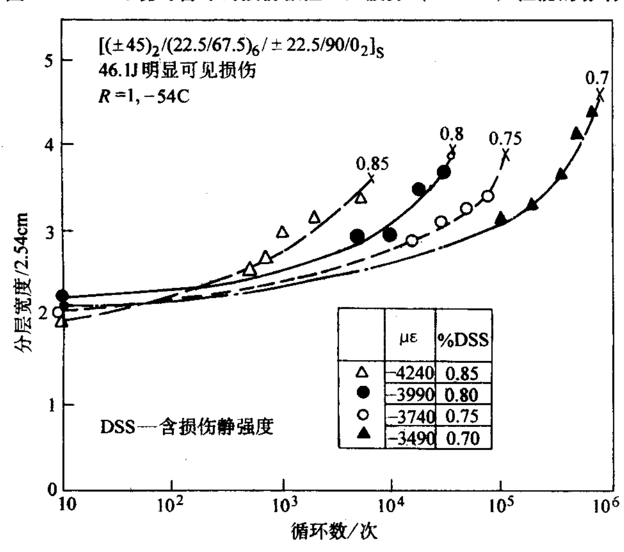


图 14.9-22 环境对含冲击损伤板拉－压疲劳（$R=-1$）性能的影响



	με	%DSS
△	-4240	0.85
●	-3990	0.80
○	-3740	0.75
▲	-3490	0.70

图 14.9-23 锐器冲击损伤疲劳扩展特性

(6) 总结

根据对多种复合材料体系（主要是碳/环氧树脂体系，并包括碳/双马来酰亚胺体系）、多种缺陷/损伤类型、在不同环境条件下（室温干燥、湿热、干冷）对静强度和疲劳强度影响的试验数据，可以得到下述的缺陷/损伤影响的强度评定。

1）拉伸载荷 多数对拉伸载荷是危险的缺陷形式，如切口和沟槽，某种程度上都是可检的，含切口层压板的剩余强度主要取决于它们的宽度，而基本上与它们的形状无关。在确定结构设计许用值时可以用含6.35 mm开孔的试验结果

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

来考虑同一尺寸边缘切口引起的强度降。

2）压缩载荷

① 与制造和使用中可能出现的缺陷（包括直径达 50 mm 的分层、含制孔缺陷的孔、划伤及高达 2% 的孔隙率等）相比，由 12.7～25.4 mm 直径半球形冲击头产生的低速冲击损伤是最严重的损伤形式。

② 直径 6.35 mm 充填无载孔引起的压缩强度降可以覆盖除冲击损伤外的其他缺陷（直径达 38.1 mm 的分层、含制孔缺陷的孔、划伤及高达 2% 的孔隙率等）产生的影响。

③ 前表面目视勉强可检的冲击损伤（BVID）有可能使其静压缩强度降低约 60%。

④ 含缺陷/损伤试样的压缩 $S-N$ 曲线相当平坦，它们的条件疲劳极限（10^6 循环对应的疲劳强度）一般为含相应缺陷试样静剩余强度的 60% 左右。当承受飞机随机疲劳载荷谱时，其疲劳门槛值则还要高一些。

⑤ 含冲击损伤的试样在疲劳载荷下的损伤扩展没有明确的规律性可循。

3 损伤阻抗

损伤阻抗是近年来被复合材料界特别关注的一个新领域，由于复合材料有着优良的疲劳和耐腐蚀特性，但对冲击有着特殊的敏感性，因此在最新出版的 MIL-HDBK-17F《复合材料手册》中，已特别将损伤阻抗列为与耐久性等同的复合材料设计要求。

在正常使用中飞机会受到各种来源的潜在损伤，包括维护人员和工具、跑道碎石、使用设备、冰雹和雷击。即使在最初制造和装配时，零件也会遇到工具掉落、在运输在装配位置时遭到碰撞等。飞机结构必须能忍受这种合理的意外事故，而不需要重做或停工。提供必需的损伤阻抗是重要的设计任务。

目前对复合材料体系抗冲击性能的表征研究仍有待深入，虽然 ASTM D30 委员会颁布了用静压痕方法和落锤冲击方法测量损伤阻抗的方法（ASTM D6264—98（04）和 ASTM D7136—05），但并没有明确提出表征复合材料体系损伤阻抗的物理量。已有研究表明，可用标准铺层（$[45/0/-45/90]_{4S}$）试样在静压痕作用下的最大接触力作为复合材料体系损伤阻抗的表征。初步的研究表明，复合材料的损伤阻抗与基体材料、增强体材料及二者的组合有关，而缝合明显提高了损伤容限，但并没有改善其损伤阻抗。

4 耐久性与损伤容限设计

4.1 一般原则

按耐久性/损伤容限设计的复合材料结构，在结构设计时除需综合考虑多方面性能、合理选材外，还应遵循下列原则。

1）合理控制设计应变/应力水平　根据构件所受载荷的性质和大小，综合考虑强度、刚度、耐久性和损伤容限的要求，确定合理的应变水平和重量指标。这是复合材料结构耐久性和损伤容限设计的关键，对于易于受到外来物冲击的翼面结构，除薄蒙皮结构外，只要按损伤容限要求来选取适当的设计应变水平，一般均能够满足结构完整性要求。

2）结构形式选择和铺层设计　考虑构件使用部位、载荷类型、连接要求、工作环境、加工能力等多种因素的同时，还应考虑选择能提高复合材料结构损伤容限特性合理的结构形式和铺层。

3）细节设计　复合材料结构的细节设计虽有自己的特点，但它与金属结构一样，会直接影响到结构的耐久性和损伤容限特性，应予以精心设计。特别应该注意到复合材料层压结构层间性能比较低，在细节设计时应尽量避免使其受到面外载荷。当面外载荷不可避免时，必须采取适当的措施，降低层间应力或提高层间强度。

4）可修理性和可更换性　复合材料呈脆性、易分层，抗冲击性能明显低于金属，因此设计复合材料构件时，要考虑到在结构受损时能方便地进行修理和更换。对易于受到工具冲击的口盖，如果可能，建议采用便于在外场修理的热塑性复合材料。

5）可检查性　对于重要的接头、应力集中部位及其他关键结构部位，要考虑能方便地进行日常维护和定期检查。

4.2 细节设计方法

（1）细节设计

由于刚度突变、应力集中、传力不连续、偏心、连接、有面外载荷或制造缺陷等因素容易出现局部分层损伤（图 14.9-24），因此注意以下细节设计是十分必要的。

（2）桁条和蜂窝板端头设计

桁条、支柱的端头和蜂窝夹层结构的端头容易分层，建议设计成斜削过渡。如果可能，把端头设计得宽些，以利于载荷的传递。

（3）开口区设计

1）结构设计中应尽量避免开孔或开槽，以免引起传力不连续；

2）由于结构需要（如检查孔、管线通过孔、工艺孔）而不得不开孔时，应尽量开成圆形孔，以减少应力集中，同时注意使切断的纤维应尽可能少；

3）结构中较大的开孔会干扰传力路线，开孔周围应设置加强件；

4）不同的铺层开口影响不同。如碳/环氧树脂复合材料的 0°单向层压板，通孔引起的应力集中系数约为 8，而 ±45°层压板则为 2。

（4）耐久性设计注意事项

1）对于飞机机体易于受到损伤的区域，如机身下部及相邻的整流罩、内襟翼下表面和舱门附近等，需要采用加厚的结构或用玻璃纤维代替碳纤维增强。除了上述区域外，易于受到轮胎碎片冲击的起落架舱附近，和易于受到从跑道上卷起的冰块和其他碎石冲击的推力机构换向器附近的结构也属于这一类型。

2）像整流罩这样的重量很轻的结构，如果设计得太薄，可能会产生无法接受的维护问题；密度太低的蜂窝夹层结构对民用飞机也是不可接受的，必须保证面板有一定的厚度而不能依靠漆层来防止水分侵入芯子，经验表明漆层会被腐蚀或磨蚀。

3）在支持接头附近一定工作距离内应采用实心的层压板结构，因为在安装和更换部件时，薄蒙皮的蜂窝夹层结构

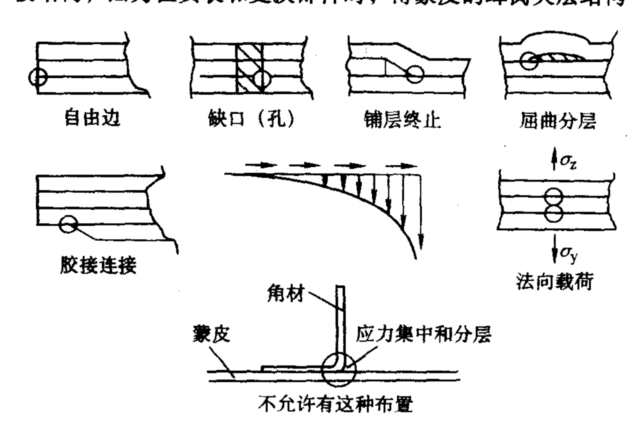


图 14.9-24　结构中容易出现分层的部位

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

易于受到工具碰撞而产生损伤。

4）控制面的后缘非常易于受到损伤，特别是厚 10 cm 处会受到地面及维护设备碰撞和雷击，由于修理同时涉及到蒙皮和后缘的增强，所以特别困难。在设计时最好提供承载元件来抵抗后缘前方的载荷，后缘所用的材料易于修理，而且它的损伤不会危及部件的结构完整性。

5）改善结构耐久性的途径是提高损伤阻抗，这包括采用较厚的层压板、大密度的夹层结构、具有一定厚度的夹层芯以保护不易修理的内面板；采用高破坏应变的增强纤维，如玻璃纤维或芳纶。提高损伤阻抗最有效的方法是采用韧性树脂体系，特别是高韧性的热塑性树脂；在预浸带层压板外层增加一层织物来防止划痕和磨蚀并在钻孔时不会出现纤维片拽脱。

6）不要使层压板的边缘直接受到气流冲击，以免出现分层，可以采用下列措施：

① 使用抗冲蚀的边缘，如共固化的金属元件；

② 使用易更换的牺牲层来包裹边缘；

③ 使壁板航前边缘低于前一个壁板的航后边缘。

7）高能量的雷击会使复合材料表面结构产生损伤，特别是紧固件和连接处的电阻会产生很大的热量引起灼伤和分层。比较小的接头也会引起损伤，特别是尖部和后缘。下列措施可以降低修理要求：

① 在危险区使用易于更换具有一定面积的导电材料；

② 在尖部和沿后缘展向采用保护措施；

③ 所有导电路径的接头均设计得容易接近。

8）由于更换时必须钻掉，容易对孔造成新损伤，所以不通孔紧固件的使用应该谨慎。在壁板远端难于接近或避免使用常规紧固件处，建议在壁板的最后一个接头使用带可重复使用螺栓的螺母带板。

5 耐久性与损伤容限分析方法

5.1 损伤容限分析方法

（1）缺口敏感性和适用的失效判据

层压板的铺层形式不同时其缺口敏感性不同，所用的失效判据也不同。表 14.9-1 列出了不同层压板的缺口敏感性和适用的失效判据。另外失效判据还同层压板的破坏模式有关，表中列出的判据主要适用于纤维控制破坏模式的层压板。

表 14.9-1 层压板缺陷敏感性和适用的失效判据

层压板类型	载荷形式	缺陷形式	缺口敏感性	适用的失效判据
0°单向层压板	拉伸	穿透缺陷	不敏感	净截面失效判据
$[\pm45]_{nS}$	拉伸	穿透缺陷	不敏感	净截面失效判据
多向层压板	拉伸	穿透缺陷	敏感	DI 判据，FD 判据，AS 判据，PS 判据
	压缩	穿透缺陷 分层 冲击损伤	敏感	FD 判据 DI 判据 DI 判据，FD 判据

注：压缩载荷下的失效判据仅适用于失效前不出现失稳的情况。

（2）几种适用的失效判据简介

1）损伤影响（damage influence，DI）判据　损伤影响失效判据可表述为：当缺口（或损伤）附近特征点处的加权法向应力达到层压板的破坏强度时，含损伤层压板出现破坏（见图 14.9-25），其数学表达式为

$$\sigma_y(x,0)\left(1+\alpha\sqrt{2x/W}\right)\Big|_{x=D_i}=\sigma_b \qquad (14.9\text{-}1)$$

D_i 为满足下式的 x 值，

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left[\sigma_y(x,0)\left(1+\alpha\sqrt{2x/W}\right)\right]=0 \qquad (14.9\text{-}2)$$

式中，σ_b 为层压板的无损强度；$\sigma_y(x,0)$ 为损伤附近的法向应力分布；W 为试样宽度；α 为与损伤形式（孔、裂纹、分层、冲击损伤等）、载荷形式及性能有关的常数。对圆孔拉伸：

$$\alpha=\left|\frac{A_{11}+A_{12}}{2A_{22}\left(1+(K_T^{\infty}-3)^2\right)}-\nu\right|+K_T^{\infty}\left(\sqrt{\left(\frac{2R}{W}\right)^3}-\left(\frac{2R}{W}\right)^2\right) \qquad (14.9\text{-}3)$$

式中，A_{ij} 为层压板的面内刚度系数；ν 为层压板的泊松比；K_T^{∞} 为层压板的孔边应力集中系数。

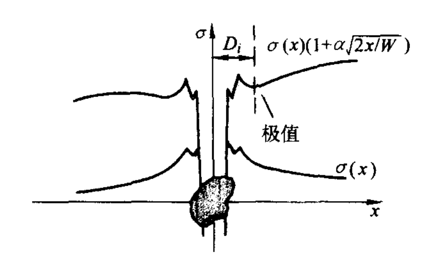


图 14.9-25 DI 判据示意图

2）损伤区纤维断裂（fiber breakage in damage zone）失效判据　损伤区纤维断裂（FD）失效判据可表述为：当缺口（或损伤）附近特征长度 l_0 范围内 0°层的平均法向应力（见图 14.9-26）达到单向板的极限强度时，含损伤层压板出现破坏，其数学表达式为

$$\frac{1}{l_0}\int_a^{a+l_0}\sigma_y^0(x,0)\mathrm{d}x=X_t \qquad (14.9\text{-}4)$$

式中，$\sigma_y^0(x,0)$ 为不考虑损伤区影响时，缺口截面上 0°层的法向应力分布；l_0 为材料体系常数，与铺层形式、缺口形状及尺寸无关；a 为缺口在 x 轴向的半长；X_t 为单向板的纵向拉伸（或压缩）强度。

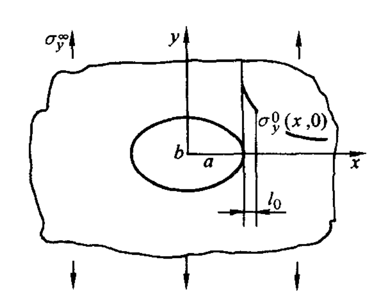


图 14.9-26 含孔层压中缺口附近 0°层的应力分布

对于常用的复合材料体系，由试验数据得到的特征长度 l_0 可参见表 14.9-2。

表 14.9-2 常用复合材料体系的特征长度 l_0 值

材料体系		HT3/5405	HT3/QY8911	T300/914C	T300/5208	AS4/3501-6	AS4/3502
l_0/mm	拉伸	2.22	2.22	1.59	2.35	1.05	2.16
	压缩	2.57	4.0	6.04			2.43

3）平均应力（AS）判据和点应力（PS）判据

① 平均应力判据　该判据假定距离孔边某一特征长度 a_0 之内的平均应力达到无缺口层压板的极限强度 σ_b 时，层压板失效（图 14.9-27），即

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

$$\frac{1}{a_0}\int_R^{R+a_0}\sigma_y(x,0)\mathrm{d}x = \sigma_b \qquad (14.9\text{-}5)$$

式中，σ_y（x，0）为含孔的最小截面上的 Y 方向应力分布；R 为孔的半径，对中心裂纹为裂纹半长；a_0 为特征长度，由试验确定。

对受单向拉伸带圆孔的正交各向异性无限大板将孔边应力分布代入平均应力判据的式（14.9-5）得到剩余强度计算公式，即

$$\sigma_c^\infty = \frac{2\sigma_b(1-\xi_2)}{2-\xi_2^2-\xi_2^4+(K_T^\infty-3)(\xi_2^6-\xi_2^8)} \qquad (14.9\text{-}6)$$

式中，$\xi_2=\dfrac{R}{R+a_0}$。

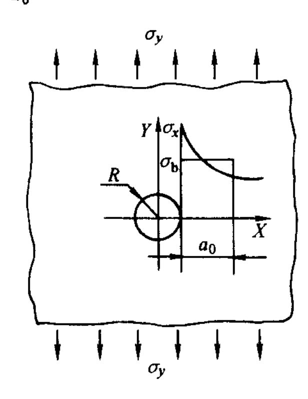


图 14.9-27 平均应力判据

② 点应力判据 该判据假定距离孔边某一特征长度 l_0 处的应力 σ_y 达到无缺口层压板极限强度 σ_b 时，层压板破坏（图 14.9-28），即

$$\sigma_y(x,0)\big|_{R+l_0}=\sigma_b \qquad (14.9\text{-}7)$$

式中，l_0 为特征长度，由试验确定。

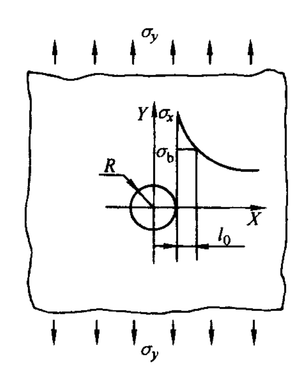


图 14.9-28 点应力判据

对受单向拉伸带圆孔的正交各向异性无限大板将孔边应力分布代入点应力判据的式（14.9-7）得到剩余强度计算公式，即

$$\sigma_c^\infty=\frac{2\sigma_b}{2+\xi_4^2+3\xi_4^4-(K_T^\infty-3)(5\xi_4^6-7\xi_4^8)} \qquad (14.9\text{-}8)$$

式中，$\xi_4=\dfrac{R}{R+l_0}$。

③ 特征长度 a_0 和 l_0 平均应力判据和点应力判据中的特征长度 a_0 和 l_0 是由试验测得的。它是用若干件含不同孔径或裂纹长度的试件做拉伸破坏试验，得到一组相应的剩余强度试验值 $(\sigma_c^\infty)_T$。将 $(\sigma_c^\infty)_T$ 代回由平均应力判据或由点应力判据表示的带孔板的剩余强度计算公式（14.9-6）和式（14.9-8），考虑试件的有限宽度修正和无缺口试件的拉伸强度 σ_b，便得到一组与孔径或裂纹长度对应的 a_0 和 l_0，取平均值即可得到特征长度 a_0 和 l_0。

4）有限板宽修正 以上各节得到的带孔或裂纹板的剩余强度 σ_c^∞ 是无限宽板的应力，对有限宽板应作修正。设 σ_c 为有限宽板的剩余强度，则有

$$\sigma_c^\infty=\eta\sigma_c \qquad (14.9\text{-}9)$$

式中，η 为有限宽修正系数，当缺陷宽度与板宽之比小于或等于 1/3 时（板宽为 W）时，对含半径为 R 的中心圆孔板：

$$\eta_1=\frac{2+(1-2R/W)^3}{3(1-2R/W)} \qquad (14.9\text{-}10)$$

对含椭圆孔（长轴为 $2a$，短轴为 $2b$）板：

$$\eta_2=\frac{\lambda^2}{(1-\lambda)^2}+\frac{1-2\lambda}{(1-\lambda)^2}\sqrt{1+(\lambda^2-1)\left(\frac{2a}{W}M\right)^2}-\frac{\lambda^2}{1-\lambda}\left(\frac{2a}{W}M\right)^2\left[1+(\lambda^2-1)\left(\frac{2a}{W}M\right)^2\right]^{-1/2} \qquad (14.9\text{-}11)$$

其中 $M^2=\left(\sqrt{1-8\left[\dfrac{3(1-2a/W)}{2+(1-2a/W)^3}-1\right]}-1\right)\Big/2(2a/W)^2$，$\lambda=\dfrac{b}{a}$。

对含长为 $2a$ 的中心裂纹板：

$$\eta_3=\sqrt{(W/\pi a)\tan(\pi a/W)} \qquad (14.9\text{-}12)$$

（3）含穿透缺陷层压板的剩余强度估算

1）拉伸载荷情况 可用上述的 4 种失效准则进行剩余强度估算，由于对缺陷形状不敏感，可以把不同形状的缺陷简化为直径与缺陷宽度相等的圆孔。由于不需要任何试验确定的材料常数，DI 判据是首推的方法。

2）压缩载荷情况 可采用 FD 失效判据的方法进行估算，如式（14.9-4）所示，只是需将式中的 X_t 改为单向板的压缩强度 X_c，特征长度 l_0 采用表 14.9-2 中对应压缩载荷情况的值。

（4）含冲击损伤层压板压缩剩余强度估算

含冲击损伤层压板压缩剩余强度估算方法由两部分组成，即冲击损伤估算和含冲击损伤层压板的压缩剩余强度估算。

1）冲击损伤估算 为了分析复合材料层压板冲击后的剩余强度特性，一般需要首先获得冲击损伤的具体形状、面积大小及沿厚度的分布等信息。这些信息可以由试验检测（如 C 扫描、X 射线等无损检测手段）获得，也可以通过分析进行定量估算。复合材料层压板冲击损伤的分析估算主要包括两方面的内容：一是层压板冲击瞬态响应分析；二是采用合适的失效判据计算冲击损伤区域。本节重点介绍后者。

复合材料层压板的冲击损伤一般包括基体裂纹、纤维断裂以及分层等。下面重点介绍可供设计使用的采用分层失效判据计算冲击损伤区域大小的方法。

① 弯曲应变能密度分层失效判据 假设复合材料层压板的冲击分层损伤主要由基体强度和层间剪切强度控制，分层的起始可由如下判据得到

$$R=(\gamma_s/Y_s^*)^2+(\gamma_M/Y_M^*)^2\geqslant 1 \qquad (14.9\text{-}13)$$

式中：$Y_s^*=(9/50)(S_i^2/E_f)$ 为梁的平均横向剪切应变能密度，其中 S_i 为层间剪切强度；E_f 为相关的弯曲模量；$Y_M^*=(1/2)(S_y^2/E_y)$ 为反映基体破坏的应变能密度，其中 S_y 为垂直于铺层纤维方向的拉伸或压缩强度（取决于应力状态）；E_y 为垂直于铺层纤维方向的拉伸或压缩弹性模量；$\gamma_s=(1/2)\tau_{xz}\gamma_{xz}\gamma_{xz\max}$，其中 τ_{xz} 为层间剪应力，$\gamma_{xz\max}$ 为最大切应变；$\gamma_M=(1/2)\sigma_y\varepsilon_y f$，其中 σ_y，ε_y 分别为垂直于铺层纤维方向的应力和应变；f 为反映层间相邻两层之间刚度不一致性以及层间相邻两层之间的厚度差别的经验系数，具有下列形式：

$$f = (t^{L}/t^{U}) \Big/ \left[1 + \left(\frac{Q_{11}^{L} - Q_{11}^{U'}}{Q_{11}^{L} - Q_{22}^{U}} \right) \right] \tag{14.9-14}$$

式中，上标 L 和 U 分别表示层间的下铺层和上铺层，“′”表示刚度系数需按下层的纤维方向进行转换。

② 剪切应变能密度分层失效判据　这是在弯曲应变能密度分层失效判据的基础上进一步考虑了横向剪切强度对分层破坏的作用，提出的新分层失效判据为

$$e_D = f_1 \left(\frac{\sigma_2^L}{Y^L} \right)^2 + f_2 \left(\frac{\tau_{23}^U}{S_{23}^U} \right)^2 + f_3 \left(\frac{\tau_{31}^L}{S_i} \right) \geqslant 1 \tag{14.9-15}$$

式中，f_1 为考虑相邻两层之间刚度不一致性的影响系数，

$$f_1 = \left(\frac{t^L}{t^U} \right) \left(\frac{Q_{11}^L - Q_{11}^{'U}}{Q_{11}^L - Q_{22}^U} \right) \tag{14.9-16}$$

式中，t^L，t^U 分别为层间上下两层组的厚度；Q_{11}^L 为下层沿纤维方向的刚度系数；Q_{22}^U 为上层垂直纤维方向刚度系数；$Q_{11}^{'U}$ 为上层沿下层纤维方向的偏轴刚度系数。

$$f_2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{G_{23}^U}{G_{23}^L} \cos^2(\Delta\theta) + \frac{G_{23}^U}{G_{31}^L} \sin^2(\Delta\theta) \right) \tag{14.9-17}$$

$$f_3 = \frac{15}{16} \left(1 + \frac{G_{31}^U}{G_{31}^L} \cos^2(\Delta\theta) + \frac{G_{31}^U}{G_{23}^L} \sin^2(\Delta\theta) \right) \tag{14.9-18}$$

该模型除了具备弯曲应变能密度分层失效判据的优点外，还能反映冲击分层在厚度方向的特征。

2）剩余强度估算方法　本节给出两种可供设计使用的含冲击损伤层压板剩余强度估算方法。

① 基于 FD 判据的估算方法　这种方法的主要步骤为：

a）实测或估算冲击损伤；

b）按图 14.9-29 所示的原则将冲击损伤简化为椭圆孔，其长轴等于分层区投影图的宽度，分层区投影图可由无损检测给出或用上节所述的方法计算得到；其短轴等于表面凹坑的宽度，表面凹坑的宽度可以直接测出或简单假设为长轴的 0.3；

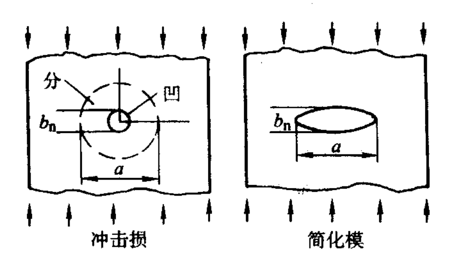


图 14.9-29　冲击损伤的分析模型

c）用复应力函数法或有限元方法计算得到含椭圆孔层压板缺口附近 0°层的法向应力分布；

d）利用 FD 判据（见式（14.9-6））和表 14.9-2 或含孔层压板受压试验给出的特征长度 l_0 值估算压缩剩余强度。

② 基于 DI 判据的估算方法　基于 DI 判据的估算方法进行冲击后压缩剩余强度估算的主要步骤为：

a）用上述方法确定冲击损伤的特征损伤状态（通常包括分层、基体裂纹和纤维断裂）或直接用适当的无损检测方法确定，然后用损伤数据结构（DDS）存储损伤信息；

b）把冲击分层处理为具有一定厚度的子层，进行多子层的屈曲分析；

c）利用多子层屈曲的分析结果对分层区域进行刚度折减。如果 DDS 内包括纤维断裂或基体裂纹等信息，则还需要对相应损伤单元进行刚度退化处理，把损伤区处理为软化夹杂。分层及分层区域的规定如图 14.9-30 所示；

d）利用有限元计算含软化夹杂层压板的应力分布；

e）利用 DI 失效判据［式（14.9-1）］估算压缩强度。损伤影响距离 D_i 的含义见图 14.9-25。对含冲击损伤的层压板，α 为计及分层沿层压板厚度方向分布的影响系数，定义为

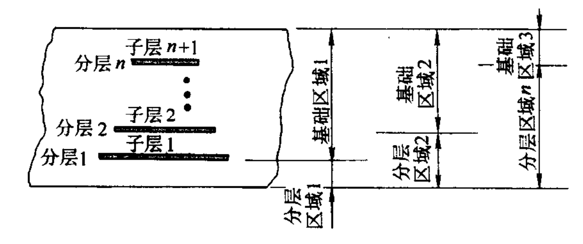


图 14.9-30　冲击损伤区剖面示意图

$$\alpha = \left(2\left(1 - \frac{t_{dmax}}{h}\right) \right)^{\left(1 - \frac{t_{dmax}}{h}\right)} \tag{14.9-19}$$

式中，t_{dmax} 是具有相同刚度退化系数的连续排列的铺层（组）的总厚度（见图 14.9-31）；h 是层压板的厚度。

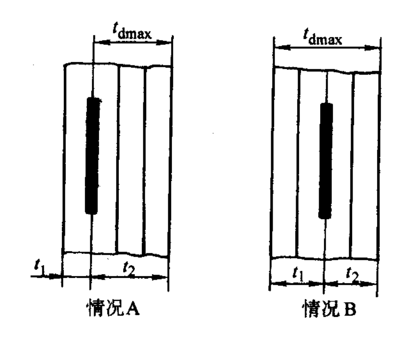


图 14.9-31　t_{dmax} 的计算方法

（5）含分层层压板剩余强度估算

其计算步骤与上节中用 DI 判据进行估算的方法一样。

（6）含缺陷/损伤层压加筋板剩余强度估算

1）层压加筋板冲击损伤估算　与层压板冲击损伤估算一样，为了分析层压加筋板受冲击后的剩余强度特性，一般首先需要获得加筋板冲击损伤的具体形状、面积大小及沿厚度的分布信息，这些信息可以通过无损试验获得，也可以通过分析进行估算。可用 CDTAC V2.0 软件进行复合材料加筋板低能量冲击瞬态响应分析和在有限元法的基础上建立了冲击损伤的估算方法，在该方法中采用了剪切应变能密度模型作为层间分层失效判据。

2）含损伤层压加筋板剩余强度估算　分为两种情况，即含穿透缺陷（孔或裂纹）加筋板在拉伸载荷下的剩余强度估算，和含孔或冲击损伤加筋板在压缩载荷下（不出现屈曲）的剩余强度估算。该软件采用了类似于计算金属加筋板中裂纹尖端应力强度因子所用的铆钉力法，得到了各向异性层压加筋板中缺口（包括裂纹和椭圆孔）附近板中的应力分布，同时采用前面提出的将冲击损伤简化为椭圆孔的处理方法和 FD 失效判据。

（7）复合材料结构损伤容限分析软件 CDTAC V2.0 简介

CDTAC V2.0 软件是由中国飞机强度研究所自主开发的复合材料结构损伤容限分析软件，其主要功能有：

1）复合材料层压板刚度计算及强度计算；

2）静力有限元（应力/应变）计算；

3）基于复应力函数法和边界配点法的椭圆孔边应力/应变分析；

4）基于 FD 和 DI 失效判据的含孔复合材料层压板拉伸剩余强度估算；

5）基于 FD 失效判据的含孔复合材料层压板压缩剩余强度估算；

6）低速冲击作用下层压板的瞬态响应分析；

7）基于弯曲应变能密度和剪切应变能密度分层失效判据的冲击分层损伤的估算；

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

8）基于DI失效判据和软化夹杂假设的含分层损伤复合材料层压板压缩剩余强度估算；

9）基于DI失效判据和软化夹杂假设的含（冲击）损伤复合材料层压板压缩剩余强度估算；

10）基于剪切应变能密度分层失效判据的复合材料层压加筋板冲击分层损伤的估算；

11）基于FD失效判据和椭圆孔假设的含（冲击）损伤复合材料层压板剩余强度估算；

12）基于FD失效判据的含孔（或裂纹）复合材料层压加筋板拉伸剩余强度估算和损伤扩展分析；

13）基于FD失效判据和椭圆孔假设的含（冲击）损伤复合材料层压加筋板压缩剩余强度估算和损伤扩展分析。

5.2 耐久性分析方法

（1）复合材料层压结构的疲劳特性

复合材料层压结构一般都显示有优良的疲劳性能。对于常用的纤维控制的多向层压板（包括含孔试样），在拉－拉疲劳下，它能在最大应力为80%极限拉伸强度的载荷下经受10^6次循环。在拉－压或压－压疲劳下，其疲劳强度略低一些，但10^6次循环对应的疲劳强度一般约为相应静强度的50%。特别是含冲击损伤试样在压－压疲劳下10^6次循环对应的疲劳强度，一般不低于相应静强度的60%，对热塑性复合材料更高达65%。由于目前复合材料结构设计许用值主要取决于损伤容限许用值，在这样的应变水平下，通常复合材料结构具有无限寿命，这就是习惯上所说的“静力覆盖疲劳”的含义。应该特别引起注意的是胶接结构，如果设计不当，有可能出现疲劳破坏。迄今为止疲劳破坏通常不是设计的关键问题，因此目前还没有较为成熟的耐久性分析方法可用于复合材料结构。

（2）疲劳寿命估算方法

1）剩余强度降模型　由疲劳试验可以得到复合材料层压板的剩余强度－寿命曲线，它表征了层压板强度的退化。剩余强度降模型认为当剩余强度和外加交变载荷的最大值相等时，相应的寿命就是使用寿命。

2）剩余刚度降模型　复合材料层压板或层压结构在循环应力作用下，随着循环次数的增加，材料性能下降，应力－应变曲线也在变化，反映其刚度的主要参数弹性模量亦随之下降。由此表明复合材料的疲劳寿命估算可以采用剩余刚度来描述。剩余刚度降模型认为当疲劳累计应变达到材料的极限应变时，疲劳破坏发生。已有的研究表明以纤维控制破坏的层压板或结构，交变载荷下刚度变化很小。因此刚度降模型一般不适用于这类板或结构的疲劳寿命预测。

3）疲劳寿命估算的累积损伤模型　累积损伤理论是提供在程序加载或随机加载下进行构件疲劳寿命估算方法的理论。其中最为典型的是Miner理论和相对Miner理论。

① Miner累积损伤理论　复合材料构件疲劳寿命分析目前基本上仍采用绝大多数飞机疲劳/耐久性分析所采用的Miner线性累积损伤理论。

对复合材料，Miner理论数学表达式为

$$\sum_{i=1}^{k}(n_i/N_i) = a \qquad (14.9\text{-}20)$$

式中，n_i为第i级载荷（应变）P_i在谱载荷中发生的次数；N_i为第i级载荷（应变）P_i单独作用下的破坏循环数；k为交变载荷的应力（应变）水平级数。

对复合材料，损伤度累积总和达到$a=0.75\sim0.8$时发生破坏。

② 相对Miner累积损伤理论　相对Miner理论仍然采用损伤线性累积，但不采用累积损伤度等于1或a代表破坏这一确定假设，而以相似谱的寿命结果作为预测依据。相对Miner理论认为寿命与累积损伤度的乘积应为常值，即

$$N_A\sum_{i=1}^{k}(n_i/N_i)_A = N_B\sum_{i=1}^{k}(n_i/N_i)_B \qquad (14.9\text{-}21)$$

则

$$N_A = N_B\sum_{i=1}^{k}(n_i/N_i)_B\Big/\sum_{i=1}^{k}(n_i/N_i)_A \qquad (14.9\text{-}22)$$

式中，N_A为计算谱A的预估寿命；N_B为相似谱B的试验寿命；$\sum_{i=1}^{k}(n_i/N_i)_A$，$\sum_{i=1}^{k}(n_i/N_i)_B$分别为计算谱A和相似谱B的计算累积损伤度。

相对Miner理论的特点是以相似谱B的试验寿命为依据。问题关键是相似谱B的确定和试验寿命N_B的确定。相似谱B应较好地模似计算载荷谱，两者主要载荷峰谷值（特别是压缩载荷）相同或接近，且两者主要载荷峰谷次序相同。对确定试验寿命N_B的试验，要求试验件能反映出结构几何特征、铺层顺序和支持情况，以使试验件发生能反映结构危险部位实际情况的破坏。

6 提高耐久性与损伤容限的措施

6.1 提高耐久性与损伤容限的设计措施

（1）软化带设计技术

软化带设计技术可以以小的重量和成本代价，有效地改善结构的损伤容限，是一种很有潜力的设计方法，在国外得到重视和应用。主要用于以下两方面。

1）受拉壁板　这是一种将高破坏应变的纤维（如玻璃纤维）或铺层条带（如破坏应变较高，模量较低的±45°层），以一定间隔散布在承担大部分结构载荷的高模量纤维中，形成损伤扩展抑制组元，改善损伤容限的设计方法。这种设计方法有可能成为抑制损伤扩展的手段。例如在壁板中可取出若干个一定宽度的带区，用玻璃纤维与碳纤维混杂后构成软化带，以一定间隔沿载荷方向平行地布置在高模量壁板中。设计得当，即可起抑制损伤扩展作用，或使损伤沿软化带边界扩展，从而提高受拉壁板的拉伸剩余强度。该技术可以应用于碳/环氧树脂复合材料的翼面、机身壁板结构的整体加筋壁板或夹层壁板设计中。

2）机械连接区　机械连接适用于承受高载荷和复杂载荷，是复合材料结构常用的连接形式。复合材料构件中的孔引起的应力集中较金属更为严重，因而影响连接强度，“软化”设计是将低模量层或带布置在机械连接区以改善其连接强度的措施之一。

（2）软蒙皮设计技术

软蒙皮设计的基本思想是把复合材料加筋蒙皮结构中不同铺层角的铺层组，比较集中地分配在不同元件（蒙皮和加筋条）中，以提高结构的损伤容限，达到提高损伤容限设计许用应变的目的。所谓“软蒙皮”，即是将机翼的蒙皮设计成低刚度的蒙皮（一般相对比较薄）。它以模量较低的±45°层为主（可占层压板的70%～80%左右），也有的在局部区域混杂以一定的玻璃纤维，主要用以承受剪切和整体油箱中的内压，同时有少量比例的0°、90°层用以保证局部强度和稳定性，如（10/80/10）铺层比例的层压板。加筋条则以0°层为主，沿机翼展向布置，用以承受机翼壁板的拉、压载荷，蒙皮和加筋条通过机械连接或共固化方法构成机翼壁板。有的设计方案（如机身壁板上）则可在软蒙皮中隔一定间距，嵌入相当的0°层作为附加的增强件（止裂带）。这种方法一般用于蒙皮承剪的运输机机翼结构。

（3）夹胶膜技术

采用层间夹胶膜主要是针对易受冲击结构提出的一种提

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

高损伤阻抗或减小层间应力集中的设计方法。复合材料的碳纤维铺层之间夹入一些环氧树脂基胶膜（如 FM 系列胶膜）或热塑性胶膜（如 HXT 系列胶膜、PEEK 胶膜等）时，可提高损伤阻抗。新一代的层间夹胶膜是将韧性颗粒喷涂在预浸带上，在保证不增加层间厚度的同时大幅度地提高了层间韧性。

(4) 三维增强（Z 向增强）技术

三维增强主要是为了抑制冲击等引起的分层损伤的扩展，用以提高复合材料结构的损伤容限。它包括厚度方向增强的纺织复合材料（指采用三维编织、Z 向缝纫等纺织预成形件与 RFI 或 RTM 成形工艺制造的复合材料），以及紧固件和 Z 向销机械连接增强等多种方法。其中干缝纫/RFI 和三维编织/RTM 是改善结构损伤容限、很有潜力和发展前途的方法。

Z 向销连接是除金属紧固件之外的另一种提供 Z 向增强的机械连接方法。该方法是将包含有小直径的坚硬的碳/环氧树脂销钉的泡沫预制件（由 FM 制成）放在层压结构上，在对复合材料构件进行热压处理时将这些预制件压入层压板。此法可用于局部增强，也可用于全部增强，还可代替金属紧固件固定骨架结构用。试验结果显示可在一定程度上减少分层面积、提高损伤容限。

(5) 提高耐久性/损伤容限的其他途径

提高耐久性/损伤容限有三种途径：在目前的设计水平下，采用如上述的特殊设计技术来阻止损伤的扩展，提高剩余强度；通过对含损伤（包括冲击损伤）层压结构的破坏机理分析，对现有的复合材料性能进行改进，提高其损伤容限（即当含有同一损伤尺寸时，提高其剩余强度）；通过对飞机结构外来物冲击能量的大量统计分析，并通过对制造和维修环境的改善（即提高保障能力—— supportability），在可靠性分析的基础上修改目前使用的损伤容限要求，即把初始缺陷尺寸假设由目前所用的目视勉强可检，改为按不同的部位给出外来物冲击能量的概率分布。

(6) 需注意的问题

1) 复合材料的损伤形式众多，其形成和扩展的机理不同，必须针对不同的损伤采取相应的设计方法，才能有效地提高损伤容限；

2) 本节主要着眼于改善冲击损伤容限。但也要注意到在另一种载荷状态下其他损伤可能成为主要矛盾，如对于主要受拉伸载荷或拉－剪载荷的结构，构件中的孔或其他穿透损伤就比较危险。为了最大限度地提高结构效率和设计应变的水平，应就不同部位具体结构最易产生的损伤类型以及结合所受载荷特点，有针对性地分别采用相应的措施，才能取得最佳效果；

3) 实践表明，要提高复合材料结构的损伤容限，单一地用一种方法一般不能完全奏效。必须结合具体结构，合理地协调配合、综合应用多种方法，才能取得理想效果；

4) 应该注意到损伤容限关键部位通常只占总结构的很少一部分（例如 20%），为了满足损伤容限要求（通过增加厚度来降低应变水平）所付出的重量代价可能只有 4%，但为了提高其损伤容限采取的设计措施所带来的成本代价则可能要大得多。因此在实际设计中应对结构的强度、刚度、耐久性、损伤容限、重量及成本等加以综合考虑，以求得最佳的结构效率、成本效率以及各种性能之间的平衡；提高耐久性/损伤容限的其他途径。

6.2 材料性能与结构耐久性及损伤容限的关系

为了提高复合材料结构的耐久性和损伤容限，有必要研制新的高性能复合材料体系，对这种体系性能更完全的了解应该既研究损伤阻抗（给定冲击力导致的损伤尺寸），又研究损伤容限（即对应给定损伤尺寸的强度值）。一般认为与结构耐久性与损伤容限有关的材料性能包括 CAI（由 NASA RP1142 标准测定的冲击后压缩强度）、层间断裂韧度 G_C，G_{IC}，G_{IIC} 等。研究表明随冲击能量的增加，其压缩承载能力的变化如图 14.9-32 所示。它通常包括两个阶段，即在低冲击能量阶段，随冲击能量的增加，其压缩承载能力不断下降。对冲击的抵抗能力（即结构的耐久性——损伤阻抗）主要与这一阶段的性能有关。当冲击能量超过某一数值后，其压缩承载能力基本上不再下降而保持不变。由于结构可能遭受的外来物冲击能量是随机变量，无法确定，结构的损伤容限主要取决于它的门槛值。对复合材料体系抗冲击损伤能力的完全了解应该包括所有这两个阶段。按照这样的要求，CAI 主要反映了复合材料体系的损伤阻抗性能，并没有反映它的损伤容限性能。同样大量试验数据表明，对于层间断裂韧度差别很大的复合材料体系，当含有同样损伤宽度时，它们有着几乎相同的剩余强度，因此层间断裂韧度也没有反映它们的损伤容限性能。已有文献建议采用下面两种物理量来分别描述复合材料体系的损伤阻抗和损伤容限性能。

1) 特定铺层层压板在规定条件下基于静压痕试验得到的压痕力-压痕深度曲线最大值处的压痕力 F_{max} 作为复合材料体系损伤阻抗的量度，它代表了构成复合材料体系的树脂基体和增强纤维作为整体抵抗外来物冲击的最大能力。

2) 结构典型铺层在规定条件下，含冲击凹坑（或静压痕凹坑）深度超过冲击凹坑-压缩破坏应变曲线拐点后的某一深度（例如结构损伤容限设计要求中的初始缺陷尺寸假设 2.5 mm）时，典型试样的压缩破坏应变作为复合材料体系损伤容限的量度。注意对韧性复合材料体系，试样宽度必须大于损伤宽度的 3 倍。

按照上述的评定方法，如果复合材料体系有着优异的损伤阻抗性能（例如 5228 系列环氧树脂基复合材料体系、QY9511 和 5428 系列双马基复合材料体系），用它们制成的飞机结构将具有良好的耐久性；如果复合材料体系有着优异的损伤容限性能（如 T300/QY9512 干缝合/RFI 双马复合材料体系），用它们制成的飞机结构将有着优异的损伤容限。

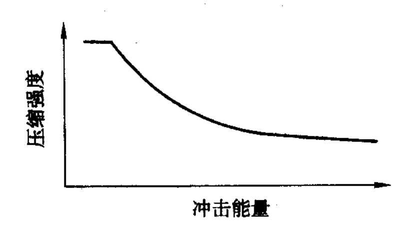


图 14.9-32 典型的冲击能量与压缩强度的关系

编写：沈 真（中国飞机强度研究所）

第 10 章　环境影响及防护

飞机复合材料结构在使用中除经受机动载荷、突风载荷等载荷环境外，还将受到对其完整性有影响的总体环境（如温度、湿度、雷电、砂石、冰雹、雨雪、阳光及大气污染等）和局部环境（如燃油、润滑油、清洁剂等）的影响。因此，在复合材料结构设计的选材、选型、详细设计及试验验证阶段应考虑环境的综合影响，并制订环境设计准则及有效的防护措施。本章主要介绍湿热及老化环境对飞机复合材料结构的影响以及结构设计应考虑的问题。

1　环境设计准则

应根据预计的使用区域、飞行范围、材料体系、使用任务、结构状况等制订飞机复合材料结构环境设计准则。

1.1　湿热环境

对于复合材料结构，湿热环境是必须考虑的总体环境。包括两个问题，即在最严酷的湿热环境条件下引起的力学性能降低，以及长期的湿热老化环境对力学性能（包括寿命）的影响。应通过分析和试验来验证复合材料结构在设计使用寿命期内，在可能遇到的温度、湿度和载荷环境的单独或综合作用下，仍具有足够的结构完整性。对特殊部位，还应验证局部环境与总体环境的综合影响。具体要求是：

1）依据飞行任务、结构形式和停放环境来确定结构的恶劣及使用湿热环境，对于飞行马赫数大于 2 的飞机，应考虑气动加热引起的热冲击效应；

2）确定所选材料体系在规定的湿热环境条件下的吸湿扩散特性，以及该环境对材料体系物理和力学性能的影响；

3）确定所选材料及所选结构的使用吸湿量、最终吸湿量、稳态条件及湿热许用值。

1.2　冲击环境

飞机复合材料结构对诸如工具掉落、跑道碎石、冰雹、地面运输等引起的冲击损伤很敏感。另一类必须考虑的冲击是诸如雷击、鸟撞和弹伤造成的高能量冲击。这类冲击一般形成目视可见的损伤。雷击冲击将导致复合材料结构局部烧焦，产生击穿孔或局部分层，鸟撞和弹伤一般产生击穿孔。

要求结构在低能冲击环境下仍能满足强度和寿命要求，在高能量冲击下损伤不应快速扩展。

1.3　老化环境

复合材料结构在使用中除经受湿热老化降质外，腐蚀性液体（燃油、液压油、防冻液等）、紫外线辐射、风化、砂蚀等因素都可能引起复合材料不可逆的老化或退化，暴风雨可能引起雨蚀。另外，复合材料是高电位材料，当与低电位材料相接时可能会出现电偶腐蚀。根据大量的试验和使用经验，可得出下述结论：

1）复合材料对这类腐蚀性流体不敏感，可以不考虑。

2）紫外线辐射引起损伤是一个非常缓慢的过程，只要结构表面的防护涂层完好，可以不计此类损伤。表面涂层脱落时，重新涂装即可。喷涂最适宜采用丙烯酸盐漆，如果使用清漆，应使用适当的紫外线吸收器。漆的颜色以浅色为好。如果没有防护涂层，将会对层压板性能产生影响。MBB 公司试验研究了紫外线辐射对单向层压板模量的影响，结果表明，试件在 12.260 ~ 40.866 当量太阳小时照射下，拉伸刚度下降大约 6% ~ 10%（如图 14.10-1 所示），在 17.800 或 22.800 当量太阳小时照射下，弯曲模量下降 12.5% 或 28.0%（如图 14.10-2 所示）。

3）风化、砂蚀和雨蚀引起损伤也是一个很缓慢的过程，只要在结构表面喷涂防雨蚀防护漆，就可克服它们的影响。Dornier 公司对雨水腐蚀的原因和防雨水腐蚀措施进行了研究，结果表明，雨水冲击时形成的压力脉冲和射流是造成雨蚀的物理原因，影响雨蚀的主要因素有雨滴冲击射角、雨滴参数（如雨滴大小、雨滴速度等）。当雨滴入射角为 90°，雨滴冲击速度大于 200 m/s 时，复合材料结构表面一定要有防雨蚀保护，除了保护雨蚀涂层外，设计时应使部件的布局在尽可能小的角度下被雨水冲击。防雨蚀涂层可以采用防蚀漆、金属防护涂层和陶瓷保护层。

4）湿热老化对复合材料性能，特别是基体控制的性能影响严重，在复合材料结设计中必须考虑。它不仅影响物理性能，而且影响力学性能和寿命。根据目前的试验结果，可以认为湿热老化对层压板的压缩、带孔拉伸、挤压、冲击后压缩（CAI）和层间剪切强度影响较大。

5）电化学腐蚀及防护要求见本章 7.2 节。

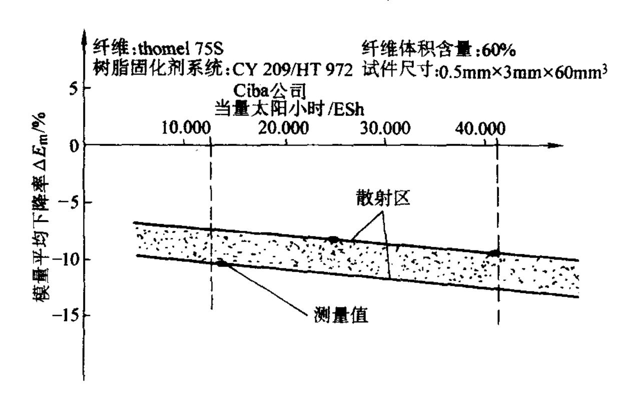


图 14.10-1　紫外线辐射对单向层压板拉伸刚度的影响

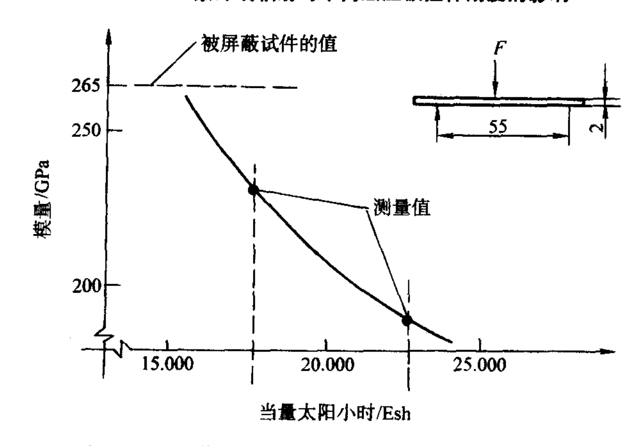


图 14.10-2　紫外线辐射对单向层压板弯曲模量的影响

2　湿热环境效应

复合材料结构设计的一条重要特点是必须计及湿热环境对结构特性的影响。热固性基体是吸湿的，随着吸湿扩散，使结构出现不同的吸湿量分布。这样，不仅会降低纤维的抗腐蚀阻力，在比较高的环境温度下还会使基体的玻璃化转变

温度 T_g 降低，并降低其强度和刚度。因此，在复合材料结构设计的选材、选型、验证中都必需计及湿热环境效应。

2.1 我国飞机使用环境

计及环境效应，首先要确定飞机使用环境下长期曝露的环境条件，需要在大量实测统计数据的基础上，确定严重的环境条件和使用环境条件。表 14.10-1 给出了我国飞机服役典型环境区的划分，表 14.10-2 和表 14.10-3 给出了典型环境区月平均最高气温、最低气温和月平均相对湿度。

表 14.10-1　我国飞机服役典型环境区的划分

典型	环境区	主要特征	典型地区
1	干冷	气温低，年均气温低于 10℃，降雨量少，年均相对湿度大于 80% 的小时数不大于 500 h，工业污染较少，空气中腐蚀介质含量低	西藏、青海、宁夏、新疆、吉林及黑龙江的大部分地区
2	基本（温和环境区）	气温适中，年均气温低于 15.4℃，降雨适中，比较干燥，年均相对湿度大于 80% 的小时数不大于 3 000 h，工业污染较严重	西安、郑州、北京、沈阳
3	内陆湿热	气温较高，年均气温在 15～20℃之间，降雨量较大，露日数和雾日数较多，空气潮湿，年均相对湿度大于 80% 的小时数大于 4 000 h，工业污染较严重，空气中有害介质含量高，该环境区气候基本上属于亚热带湿润型气候	重庆、武汉、长沙、广州、南京
4	温和沿海	气温适中，年均气温低于 15℃，降雨量大，空气潮湿，风大，空气中盐含量大，盐雾沉降量大，工业污染较严重	青岛、厦门、沿海地区
5	湿热沿海	气温高，年均气温大于 20℃，其他情况与温和沿海环境区相似	海南沿海

表 14.10-2　典型环境区月平均最高气温、最低气温　℃

环境区	1		2		3		4		5	
	干冷		基本		内陆	湿热	温和	沿海	湿热	沿海
月份	T_{max}	T_{min}	T_{max}	T_{min}	T_{max}	T_{min}	T_{max}	T_{min}	T_{max}	T_{min}
1	-7.4	-21.8	1.4	-9.9	9.6	3.2	3.5	-2.6	20.0	12.0
2	-4.0	-18.4	2.5	-8.5	9.8	3.9	4.4	-0.2	20.0	12.0
3	4.0	-10.4	10.5	-0.5	15.1	6.8	8.1	1.4	24.0	16.0
4	12.6	-0.8	18.6	6.0	20.2	12.8	11.6	5.7	30.0	22.0
5	18.9	5.5	27.0	15.0	26.7	18.8	18.2	11.2	31.0	23.0
6	23.5	10.1	30.0	19.0	28.3	20.5	22.1	16.7	32.0	24.0
7	25.5	12.6	30.8	21.5	31.9	23.5	25.5	21.3	33.0	24.0
8	23.8	11.6	29.5	20.5	31.1	22.5	28.2	23.7	34.0	24.0
9	18.2	5.4	23.5	14.5	29.3	19.5	25.1	19.7	32.0	22.0
10	13.2	-2.4	18.0	6.0	21.4	14.1	20.2	15.4	28.0	22.0
11	1.6	-13.2	9.30	-3.0	16.4	9.3	13.0	6.2	24.0	18.0
12	0.2	-20.2	2.0	-10.0	11.5	3.5	6.9	0.5	21.0	13.0

表 14.10-3　基本环境区和干冷区相对湿度统计结果　%

环境区	最高月平均	最低月平均	月最高	月最低
基本环境区	85	30	100	0
干冷环境区	78	25	100	0

2.2 吸湿扩散特性预估

使用复合材料，首先面临的是其吸湿后性能改变，力学特性依赖于吸湿量的问题。可以通过理论分析或吸湿试验确定一定环境条件下某一时刻的吸湿量和指定环境条件下达到某一吸湿水平所需的时间。

2.2.1 理论预估

在初步设计阶段，可以分别采用下述两种模型预估复合材料的吸湿扩散特性。在相对湿度较低的环境下，扩散可用 Fick 模型描述；在相对湿度较高的环境下，蒸汽边界模型可以较好地描述复合材料层压板的吸湿扩散过程。

1）Fick 模型　该模型主要特性为吸湿曲线初始是线性的，吸湿量在长时间后应达到稳态水平。它特别适用于水浸吸湿，尤其能较好地描述 BMI 基体复合材料结构的吸湿扩散特性。该模型可表达为

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad t>0, \quad z\in[-h/2,\ h/2]$$

边界条件是

$$C(z,0) = C_0 \tag{14.10-1}$$

$$C(-h/2,t) = C(h/2,t) = C_\infty \qquad t>0$$

式中，C 为湿度浓度；C_0、C_∞ 分别为初始和平衡浓度；D 为沿板厚方向的扩散率；t 为时间；h 为板厚；z 为沿板厚方向的坐标。

则总吸湿量为

$$M(t) = M_\infty - (M_\infty - M_0)\frac{8}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\left[\frac{1}{(2n+1)^2}\times\exp(-\lambda_n^2 Dt/h^2)\right] \tag{14.10-2}$$

式中，$M(t)$ 为层压板吸湿量；M_0，M_∞ 分别为初始和平衡吸湿量；$\lambda n = 2\pi + n$，$n=0,1,2$。

对于长时间吸湿，$n=0$ 项占主导。当知道材料体系的 D 和平衡吸湿量后，即可计算任意时刻的吸湿量。也可以用两个不同时间的吸湿量来计算扩散速率：

$$D = \pi\left[\frac{h^2}{4(M_\infty - M_0)}\right]^2\left[\frac{M(t_1)-M(t_2)}{\sqrt{t_1}-\sqrt{t_2}}\right]^2 \tag{14.10-3}$$

该模型的缺点是使用固定边界浓度，并且不能精确描述吸湿曲线初始阶段的形状，从而过高预估了初始吸湿和过低评估了扩散速率。

2）蒸汽边界条件模型　当固体在空气中以蒸汽形式吸湿或表面蒸发脱湿时，Fick 模型就会产生较大的偏离，引入比例常数 F，定义为通过表面的吸湿梯度与表面的实际浓度和平衡值的差成比例。扩散方程仍为式（14.10-1），但边界条件则变为

$$C(z,0) = C_0 \tag{14.10-4}$$

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

$$C(\pm h/2,t) = C_\infty + \frac{D}{F} \times \frac{\partial C}{\partial z}(\pm h/2,t)$$

可以看出，当 $F \to \infty$ 时，退化为 Fick 模型。吸湿量则为：

$$M(t) = M_\infty - (M_\infty - M_0) \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{2\sin^2\beta_n}{\beta_n(\sin\beta_n\cos\beta_n + \beta_n)^2} \times \exp(-4\beta_n^2 Dt/h^2) \right] \tag{14.10-5}$$

$\beta_n : \beta\tan\beta = hF/2D \qquad n = 0,1,2,\cdots$

$\beta_n \in \left\{ n\pi, \frac{\pi}{2} + n\pi \right\}$

当 $\frac{F}{D} \to 0, \beta_n \to n\pi$；

当 $\frac{F}{D} \to \infty, \beta_n \to \frac{\pi}{2} + n\pi$，

迭代可以取下述形式：

$$\beta^{i+1} = \beta^i - \frac{(\beta^i\tan\beta^i - hF/2D)\cos^2(\beta^i)}{\sin\beta^i\cos\beta^i + \beta^i} \qquad i = 0,\ 1,\ 2\cdots$$

用两个时刻 t_1，t_2 的测量值，可确定 F 值：

$$F = \frac{1}{2(C_\infty - C_0)} \left[-\frac{2M_0}{t_2} - \frac{M_0(t_2 - t_1)}{t_1 t_2} + \frac{M(t_1)}{t_1} + \frac{M(t_1)}{t_2 - t_1} - \frac{M(t_2)t_1}{t_2(t_2 - t_1)} \right] \tag{14.10-6}$$

该模型相应于湿气从大气进入固体的环境，初始速率参数比较容易确定，并有清晰的物理意义。对于较高的相对湿度，该模型的预估同试验结果一致，对于较低的相对湿度，预估结果也满足工程要求。

2.2.2 吸湿特性试验

对于不同的材料体系，都应进行吸湿试验。设计吸湿试验的目的是为了确定该体系在不同温度下的扩散率和不同相对湿度下的平衡吸湿量。试验按 HB－7401－96“树脂基复合材料层压板环境吸湿试验方法”进行。热固性复合材料的吸湿和脱湿特性由两个参数控制，一个是材料的平衡吸湿量，它依赖于环境的相对湿度，一个是扩散速率，它与大气温度有关。有两个参数就可以预估在指定时间段内的吸湿量。每类材料至少需要进行三种不同情况的温度和湿度的联合，两个联合有相同的相对湿度，另外两个联合有相同温度。这样依据基本参数就可计算一定环境条件下不同时间间隔的吸湿量或计算指定环境条件下达到某一吸湿水平所需要的时间。

表 14.10-4 给出了国产材料体系在一定环境条件下的平衡吸湿量和扩散率。

表 14.10-4 国产材料体系在一定环境条件下的平衡吸湿量（m_e）和扩散率（D）

参数和条件 / 材料	D/mm²·s⁻¹ (30℃/95%RH)	D/mm²·s⁻¹ (50℃/95%RH)	m_e/% (50℃/95%RH)
HT3/5405	1.15×10^{-7}	3.788×10^{-7}	0.85
HT3/QY8911	3.50×10^{-7}	7.043×10^{-7}	1.35

2.3 加速吸湿的原理及方法

树脂基复合材料长期曝露在湿热环境中会引起力学、热力学和化学性能的变化，但该过程是一个缓慢累积的过程，进行试验研究十分耗时费钱，因而采用加速吸湿是十分必要的。

大量的试验结果表明，复合材料层压板的吸湿量和吸湿后的力学特性之间有一一对应的关系，而与导致该吸湿量的湿热历程无关，这是试验室加速吸湿和预估吸湿后力学性能的基本依据。但加速吸湿不应引起材料附加的降质，特别是加速吸湿的环境温度不宜太高。现在给出两种加速吸湿的估算方法。

（1）可按下式估算时间加速系数 K

$$1/K = \frac{t_2}{t_1} = \frac{e^{-C/T_1}\phi_1}{e^{-C/T_2}\phi_2} \tag{14.10-7}$$

式中，K 为时间加速系数；t_2 为加速后的时间；t_1 为实际曝露的时间；T_1、ϕ_1 为实际曝露的温度，℃和相对湿度；T_2、ϕ_2 为加速环境的温度（℃）和相对湿度；C 为试验系数，$T_2 \leqslant 60$℃时，$C = 46.1$。

（2）加速吸湿的另一个估算方法是利用不同环境下扩散率之比进行估算

$$1/K = \frac{t_2}{t_1} = \frac{D_1}{D_2}$$

$$D = D_0\exp(-C/T) \tag{14.10-8}$$

式中，D_0，C 是室温下不同吸湿环境中的扩散常数，表 14.10-5 给出了不同材料在常温下不同吸湿环境的扩散常数，T 是热力学温度。

这两种方法的估算结果常常不一致，应采用偏于安全的结果。假设 T300/5208 层压板在 25℃/60%RH 环境中曝露 100 天，现在 60℃/95% RH 湿空气中加速，按式（14.10-7），$t_2 = 10.4$ 天，按式（14.10-8），$t_2 = 17.2$ 天。

表 14.10-5 不同材料在常温下不同吸湿环境的扩散常数

材料常数	T300/1034		AS/3501－5		T300/5208		934		3501－5		5208	
	D_0	C	D_0	C	D_0	C	D_0	C	D_0	C	D_0	C
蒸馏水	16.3	6 211	768	7 218	132	6 750						
饱和盐水	5.85	6 020	5.38	6 472	6.23	5 912						
湿空气	2.28	5 554	6.5	5 722	0.57	4 993	4.85	5 113	16.1	5 690	4.19	5 448

2.4 湿热环境对复合材料性能的影响

复合材料对湿热环境敏感，可以依据经验公式预估湿热环境对物理和力学性能的影响，也可根据试验结果进行内外插值。

2.4.1 湿热环境对复合材料物理性能的影响

复合材料吸湿后，将引起物理性能的变化，随着吸湿量的增加，玻璃化转变温度（T_g）将下降。其影响量级可以用下式预估：

$$T_g = [\beta_m(1 - V_f)T_{gm} + \beta_f V_f T_{gf}]/[\beta_m(1 - V_f) + \beta_f V_f] \tag{14.10-9}$$

式中，T_g 为一定吸湿量下的玻璃化转变温度；β_m 为一定吸湿量下的基体湿膨胀系数；β_f 为一定吸湿量下的纤维湿膨胀系数，通常为 0；V_f 为一定吸湿量下的纤维体积含量；T_{gm} 为一定吸湿量下基体的玻璃化转变温度；T_{gf} 为一定吸湿量下纤维的玻璃化转变温度。

表 14.10-6 给出了一些材料的玻璃化转变温度随吸湿量的变化。图 14.10-3 给出了三种材料体系玻璃化转变温度随

吸湿量变化的试验结果。从图中可以看出，对环氧树脂体系，吸湿量在 0.5% 时 T_g 约下降 25℃，然后变化不大，到吸湿量超过 1.2% 后又有少量下降。对双马体系，吸湿量对 T_g 几乎没有什么影响。对氰酸盐体系，吸湿量超过 0.3% 后 T_g 约下降 20℃。

表 14.10-6　一些材料的玻璃化转变温度（T_g）随吸湿量的变化

材料	914					T300/914C			HT3/5222		HT3/4211		4211	
吸湿量/%	0	0.9	0.6	2.9	4.7	0	0.9	1.6	0	1.0	0	1.0	0	1.02
T_g/℃	208	188	178	160	137	219	169	153	245	195	99	84	156	132

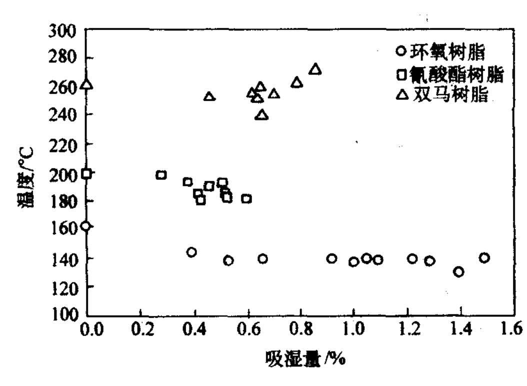


图 14.10-3　三种材料体系 T_g 随吸湿量的变化

另外复合材料的湿热膨胀系数也受湿热环境的影响，几种材料的湿胀系数和热胀系数如表 14.10-7 所示。热胀系数随吸湿量的变化可用下式预估：

$$\alpha(T) = \alpha(\mathrm{RT})\left(\frac{T_{gw} - T}{R_{gd} - T_{RT}}\right)^{-\frac{1}{2}} \qquad (14.10\text{-}10)$$

式中，α（T）为温度 T 及某一吸湿量下的热膨胀系数；α（RT）为室温下的热胀系数；T_{gw} 为某一吸湿量下的玻璃化转变温度；T_{gd} 为干态下的玻璃化转变温度；T_{RT} 为室温。

表 14.10-8 和图 14.10-4 给出了 914C 纯树脂和 T300/914C 单向板热胀系数随温度的变化曲线，经验证式（14.10-10）可用。湿膨胀系数如图 14.10-5 所示。溶胀应变随吸湿量的变化如图 14.10-6 所示，可以看出 $\varepsilon_S L$ 随吸湿量的变化很小，$\varepsilon_S L$ 则呈线性变化。

表 14.10-7　几种材料的湿胀系数和热胀系数

参数	T300/5208	B/5505	AS/3501	Scotch/1002	Kevlar/epoxy
$\alpha_L/10^{-6}K^{-1}$	0.02	6.1	-0.3	8.6	-0.4
$\alpha_T/10^{-6}K^{-1}$	22.5	30.3	28.1	22.1	79.0
β_L	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
β_T	0.6	0.6	0.44	0.6	0.6

表 14.10-8　热胀系数随温度的变化

T/℃	$\alpha_T/10^{-6}K^{-1}$	$\alpha_L/10^{-6}K^{-1}$
120	38.4	
80	36.0	
40	34.4	-0.8
23	32.8	
0	32.0	
-55	29.6	

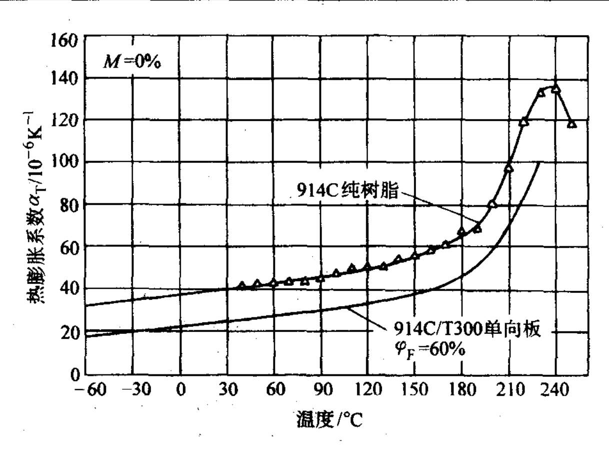


图 14.10-4　914C 纯树脂和 T300/914C 单向板热膨胀系数随温度的变化

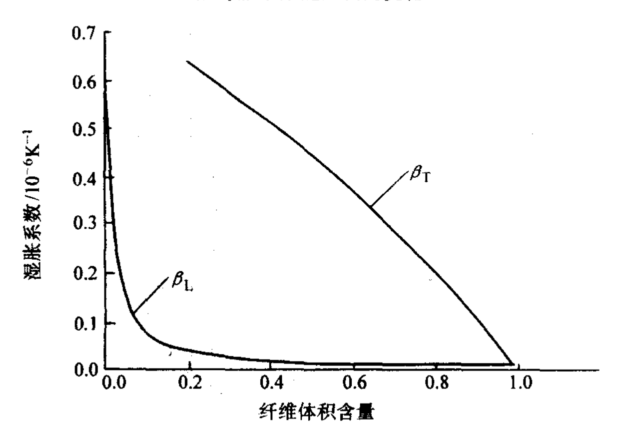


图 14.10-5　914C 纯树脂和 T300/914C 单向板湿胀系数随温度的变化

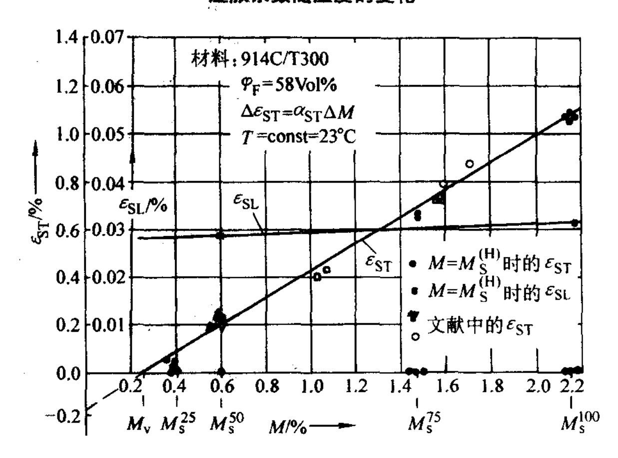


图 14.10-6　914C 纯树脂和 T300/914C 单向板溶胀应变随吸湿量的变化

2.4.2　湿热环境对复合材料力学性能的影响

湿热环境对复合材料力学性能，特别是基体控制的力学性能影响较为严重。试验结果表明，在设计时必须考虑湿热

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

环境对层间剪切强度、压缩强度、冲击后压缩（CAI）、开孔拉伸和压缩强度的影响。缺乏试验结果时可用下述方法预估。

引入量纲为参数 T^*：

$$T^* = (T_g - T)/(T_g - T_r) \tag{14.10-11}$$

式中，T 为工作温度；T_g 为玻璃化转变温度；T_r 为参考温度或室温。

$$\begin{aligned}
X/X^0 &= (V_f/V_f^0)(T^*)^{0.04} \\
E_1/E_1^0 &= (V_f/V_f^0)(T^*)^{0.04} \\
X'/X'^0 &= (V_f/V_f^0)(T^*)^{0.04}(T^*)^{0.05} \\
E_2/E_2^0 &= [(T_g - T)/(T_g^0 - T_r)]^{0.5} \\
G_{12}/G_{12}^0 &= [(T_g - T)/(T_g^0 - T_r)]^{0.5} \\
S/S_0 &= (T^*)^{0.2} \\
\nu/\nu^0 &= \alpha[(T_g - T)/(T_g^0 - T_r)]^{0.5}
\end{aligned} \tag{14.10-12}$$

式中，上标“0”表示干态；“′”表示压缩；α 为与吸湿量有关的参数，对碳纤维复合材料，当吸湿量不大于 1.0% 时，$\alpha \approx 1.0$；V_f 为纤维体积含量。

表 14.10-9 给出了加温和吸湿环境对 T300/914C 单向层压板拉伸、压缩强度和剪切模量的影响。可以看出，试验结果和按式（14.10-12）预估的结果基本相同。

表 14.10-9 湿热环境对 T300/914C 的单向层压板力学性能的影响

性能	测试温度/℃ 吸湿量/%	-60	0	20	40	80	120
X_t/MPa	0	1 697	1 683	1 673	1 652	1 788	1 550
	0.9	1 625	1 771	1 769	1 749	1 798	1 487
	1.6	1 691	1 721	1 813	1 813	1 718	1 206
E_{1t}/GPa	0	130	133	134	135	135	139
	0.9	134	136	142	133	137	138
	1.6	131	136	139	131	144	134
X_c/MPa	0	1 423	1 042	1 018	993	960	979
	0.9	1 234	1 037	1 023	810	910	718
	1.6	1 084	1 067	945	779	662	723
E_{1c}/GMa	0	102	123	101	105	92	112
	0.9	101	129	104	101	111	112
	1.6	98	122	120	97	115	119
Y_t/MPa	0	65.9	61.4	60.8	57.0	44.6	56.1
	0.9	64.8	57.8	52.1	51.1	42.0	19.7
	1.6	48.1	53.3	43.2	42.8	27.2	15.3
E_{2t}/GPa	0	10.8	9.5	9.6	8.5	9.5	8.2
	0.9	10.4	9.5	9.4	8.8	8.7	5.8
	1.6	10.1	9.2	8.8	8.4	7.7	3.9
S/MPa	0	103	100	99	92	93	89
	0.9	112	106	102	99	92	77
	1.6	108	112	106	101	80	66
G_{12}/GPa	0	5.8	5.9	5.8	5.3	5.2	4.5
	0.9	6.8	5.8	5.5	5.2	4.9	3.4
	1.6	6.6	5.8	5.1	5.1	4.2	2.1
τ_b^i/MPa	0	108	97	94	91	78	68
	0.9	118	100	91	87	69	51
	1.6	107	87	77	71	54	42

2.4.3 湿热环境对复合材料破坏模式的影响

湿热环境不仅影响复合材料层压板的物理、力学性能，也影响其破坏模式。以 T300/914C 层压板压缩破坏模式为例可以说明，低温干态环境下（-55℃，干态），破坏模式基本是基体本身的破坏，常温湿态环境下（23℃，湿态 m = 0.9%），则是基体和界面的混合破坏，高温高湿环境下（120℃，m = 1.6%），几乎全是纤维/基体界面的破坏。

2.5 湿热循环对复合材料性能的影响

飞机飞行中的气动加热将使飞机结构产生热应力。现代军用飞机的飞行高度在 10 km 以上，飞行 M 数大于 2，短期内可加速到最大飞行速度，在结构中造成很大的温度梯度。高空环境相对湿度较小，所以在考虑热载谱时可不计湿度要求，但要考虑地面湿结构快速机动飞行时出现的热冲击。

该谱考虑到大 M 数（$M \geq 2.0$）飞行，热载谱根据训练大纲，三个阶段共 228 个起落，155 h 40 min。并假定中空大 M 数飞行中有 25% 的起落可达最大速度，且每次只飞3 min，温度段最高温度为 125℃，高温为 80℃，不计低温。日历寿命按 30 年计算，飞行寿命为 3 000 飞行小时，最高温度的总时间为159 min，高温的时间为 2 145 min。以 100 飞行小时为一块，最高温度二次冲击的总持续时间为 5.3 min，9 次高温环境，每一次 8 min，总持续时间为 72 min。高温和最高温环境在 4 h 内完成，中间有一定的补充吸湿时间。地面停留湿热环境采用 60℃/95% RH 的加速吸湿条件。恢复吸湿时间为 20 h，代表一年日历寿命的影响，编制的湿热谱如图 14.10-7 所示，以一天为一个循环，其中 20 h 的加速吸湿，代表一年的自然环境，4 h 的加热谱代表 100 飞行小时热载历程的加速恢复时间，这样 20 h 加速吸湿和 4 h 的热载谱代表一年的湿热环境和 100 fh 热载的综合影响。

利用此谱试验研究了湿热循环对 HT3/5405 层压板吸湿性能、无损拉伸、带孔拉伸和冲击后压缩（CAI）等强度性能的影响。试件的铺层为[45/0/-45/0/45/90/-45/0/45/0/-45]。纤维体积含量为 60%，试件类型及尺寸如表 14.10-10 所示。

对于设计的试件铺层，确定的冲击能量为 15 J，使用直径为 12.7 mm 钢质半圆形冲头的落锤式冲击装置引入冲击损伤。

已有的研究成果表明，循环前冲击比循环后冲击引起更大压缩强度降，因此，选择在湿热循环前引入冲击损伤。

表 14.10-11 和表 14.10-12 给出了试验综合结果，可以看到：

1）在湿热/热载谱作用下各类试件的吸湿量初期呈线性增加，随后在经受吸湿/干燥/再吸湿/再干燥的循环环境过程中，吸湿量呈现上升、下降、上升的复杂趋势，但循环后的吸湿量均小于平衡吸湿量，含冲击损伤层压板的吸湿量较大，最大吸湿量为 1.03%，循环后吸湿量为 0.65%；

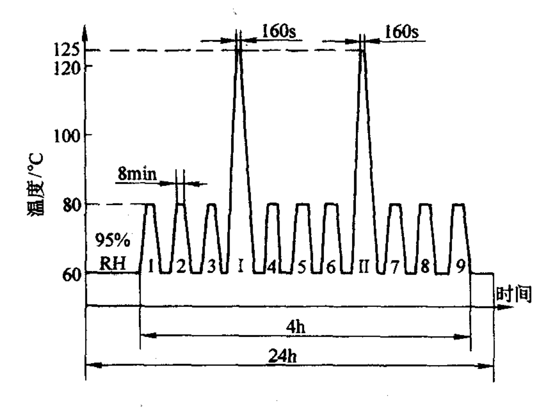


图 14.10-7 加速湿热/热载谱

2）湿热循环对无损层压板拉伸和压缩性能的影响量级在10%以内；带孔板的拉伸性能普遍下降，且下降幅度在15%左右；但这两种情况下破坏模式均无变化；

3）湿热循环对CAI强度影响严重，强度保持率仅为79.1%。无损检测表明，湿热循环后损伤区仅有少许扩展或不扩展，湿热内应力还未达到引起损伤扩展的量级。湿热循环对破坏模式没有大的影响。

表 14.10-10 试件类型及尺寸

试件类型	Ⅰ型	Ⅱ型	Ⅲ型
试件名称	标准拉伸试件	标准带孔拉伸试件①	标准压缩试件
尺寸/mm	230×25×2.5	230×38×2.5	150×100×2.5
数量	20	20	10
编号	101～120	201～220	301～310

① $\phi=6.35$ mm 中心孔。

表 14.10-11 湿热循环后模量、强度和破坏应变的保持率

受载状态	试验构形	特性		
		模量保持率/%	强度保持率/%	破坏应变保持率/%
平板拉伸	标准拉伸试件	99.7	92.4	93.5
带孔板拉伸	标准带孔拉伸试件	96.2	86.4	89.6
无损板压缩	标准压缩试件	96.6	93.4	96.0
15 J冲击压缩	标准压缩试件	96.5	79.1	

表 14.10-12 各类试件吸湿量变化

吸湿时间/$h^{1/2}$	Ⅰ型试件吸湿量/%	Ⅱ型试件吸湿量/%	Ⅲ型试件吸湿量/%
0	0.0	0.0	0.0
15.5	0.647	0.478	1.030
18.5	0.841	0.708	0.867
31.0	0.437	0.365	0.517
41.0	0.441	0.389	0.412
45.2	0.268	0.329	0.597
55.9	0.425	0.576	0.650

3 湿热老化效应

树脂基复合材料的强度和刚度性能会随着使用时间，特别是在湿热环境中的使用时间的增加而产生重大变化。纤维增强树脂基复合材料的湿热老化，实际上是复合材料经受吸湿、温度和应力联合作用而产生的退化过程，退化机制作用于纤维、界面和基体上，并引起物理-化学变化。在吸湿过程中，结构内部会产生溶胀应力，而湿结构在热冲击下由于外层快速脱湿而产生更大的溶胀应力。这种内应力的反复作用并达到某一量级时会引起应力开裂，以致于形成龟裂。这种龟裂会影响复合材料结构的再吸湿及再干燥速率，最后可能形成宏观裂纹。所以在复合材料结构设计阶段必须研究所选材料体系的老化效应。然而由于环境的不确定性和湿热应力和外部载荷的耦合，使理论分析十分困难。一般的研究方法是针对不同使用环境的不同体系使用地面自然环境老化、试验室加速老化和随机件老化的试验方法，然后对大量实测试验数据进行综合分析，得到湿热老化设计准则。

3.1 湿热老化对复合材料物理性能的影响

复合材料长期曝露在湿热环境中，基体的组分会发生化学反应。很多因素影响变化速率，如相容材料的化学成分、老化温度、纤维体积含量和层压板的铺层顺序等。对于确定的材料体系，主要因素则是老化时间、温度等。

湿热老化对复合材料物理性能影响的研究不多，图14.10-8给出了三种体系层压板在70℃/85%RH老化环境中T_g随温度的变化。从图中可以看出，环氧树脂基复合材料的T_g受老化影响较大，从老化开始到大约50 h期间，T_g呈线性下降，最大下降25℃，然后基本保持或稍有变化，到大约900 h又开始第二次下降，到大约2 700 h又下降了约10℃。对于氰酸盐基复合材料，T_g随老化时间增加呈缓慢线性下降，大约1 400 h老化后，T_g下降20℃，然后基本就不变化了。老化对双马基复合材料的T_g几乎没有影响。

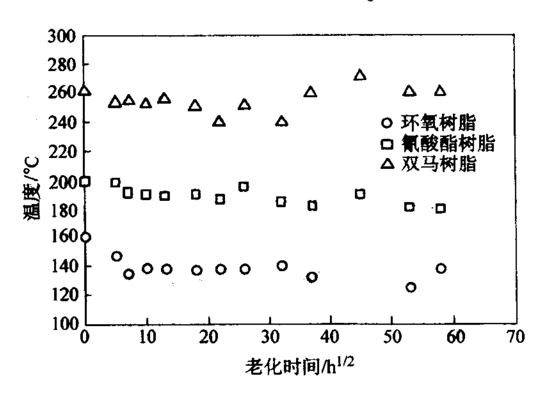


图 14.10-8 在70℃/85%RH老化环境中，T_g随温度的变化

湿热老化对湿热膨胀系数影响的研究不多，国外资料也很少，AIAA-94-1395中给出了基体热胀系数的修正公式，供参考。

$$\alpha'_m=\alpha_m\lfloor 1+\Delta\alpha_{a1}(\alpha_1)^{n_{\alpha a1}}\rfloor\lfloor 1+\Delta\alpha_{a2}(\alpha_2)^{n_{\alpha a2}}\rfloor \quad (14.10\text{-}13)$$

$$\alpha_1=\frac{T_{gl}-T_{g0}}{T_{gf}-T_{g0}}$$

$$\alpha_2=\frac{m_0-m}{m_0-m_f}$$

式中，α'_m为是计及老化影响的热膨胀系数；α_m为常温干态下的热膨胀系数；α_1为基体链环机理的降质参数；α_2为表示基体质量变化的参数；T_{gl}为常温干态下的玻璃化转变温度；T_{g0}为老化起始时的玻璃化转变温度；T_{gf}为老化结束时的玻璃化转变温度；m_0为老化起始时的质量；m为常温干态下的质量；m_f为老化结束时的质量。

$\Delta\alpha_1$，$\Delta\alpha_2$，$n_{\alpha a1}$，$n_{\alpha a2}$是由于α_1，α_2变化而产生的数据拟合。

湿胀系数也可采用类似的方法进行修正。

3.2 湿热老化对复合材料层压板力学性能的影响

树脂基复合材料的老化过程，也是其降质（退化）过程，在此过程中，力学性能，特别是受基体控制的性能，例如剪切和横向响应变化很大。由于老化过程理论预估十分困难，一般是通过老化试验或加速老化得到数据，然后根据试验数据的综合分析，给出老化设计准则。

表14.10-13和表14.10-14给出了HT3/QY8911和HT3/5405单向层压板的热老化性能。图14.10-9和图14.10-10给出了环氧树脂基复合材料在70℃/85% *RH*环境中进行老化，然后在不同温度下进行层间剪切强度试验的结果。从图中可

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

以看到，常温下使用，老化时间和吸湿量对层间剪切强度的影响轻微，但在100℃下试验，层间剪切强度随吸湿量的增加而呈线性下降，每增加1%吸湿量，层间剪切强度下降7.9 MPa。图14.10-11和图14.10-12给出了双马基复合材料的老化环境效应，可以看到，吸湿量低于0.6%时（相应于70 h老化）基本无影响，但吸湿量超过0.6%后，层间剪切强度严重下降（湿饱和状态与干态相比，下降大约50%）。对此现象的解释，可能是水与基体的反应需要一定的时间。如果在结构中使用双马基复合材料，则控制它的吸湿量就成为设计的关键准则。

表14.10-13　HT3/QY8911单向层压板的热老化性能

老化时间/h	τ_b^i/MPa		σ_b^f/MPa	
	25℃	150℃	25℃	150℃
0	114.1	77.0	1 916	1 752
100	118.1	94.4	1 925	1 748
240	113.2	84.1	1 876	1 759
400	114.8	92.2	1 819	1 700
710	117.5	89.1	1 914	1 684
1 000	114.7	88.0	1 941	1 684

表14.10-14　HT3/5405单向层压板的热老化性能

HT3/5405 单向层压板		老化时间/h			
		0	310	607	1 000
s_b^i (RT)	平均值/MPa 均方差/MPa C_v/%	96.8 5.9 6.1	90.0 3.8 4.2	88.4 3.6 4.0	93.1 3.9 5.2
t_b^i (130℃)	平均值/MPa 均方差/MPa C_v/%	81.2 1.1 1.4	82.2 1.8 2.3	81.5 4.9 6.1	84.9 1.8 2.1
s_b^f (RT)	平均值/MPa 均方差/MPa C_v/%	1 770 56.0 3.2	1 764 29.9 1.7	1 876 75.4 4.0	1 865 35.4 1.9
s_b^f (130℃)	平均值/MPa 均方差/MPa C_v/%	1 300 58.7 2.6	1 323 56.6 2.4	1 396 86.6 3.5	1 437 76.2 3.0
S (RT)	平均值/MPa 均方差/MPa C_v/%	113.6 1.3 1.2	108.2 1.6 1.5	104.5 6.7 6.4	97.2 2.3 2.4
S (130℃)	平均值/MPa 均方差/MPa C_v/%	96.3 0.2 4.3	102.6 1.0 1.1	103 2.6 1.5	99 1.3 1.4
G_{12} (RT)	平均值/GPa 均方差/GPa C_v/%	1.75 0.06 1.4	4.51 0.08 1.7	4.60 0.09 2.0	4.57 0.05 1.1
G_{12} (130℃)	平均值/GPa 均方差/GPa C_v/%	3.1 0.2 5.1	3.8 0.6 1.6	4.0 0.1 2.7	4.1 0.1 2.7

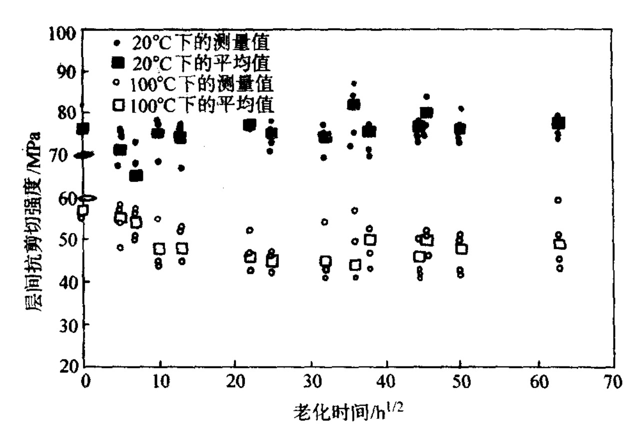


图14.10-9　环氧树脂基复合材料在70℃/85% *RH*环境中进行老化，然后在不同温度下进行层间剪切强度试验的结果

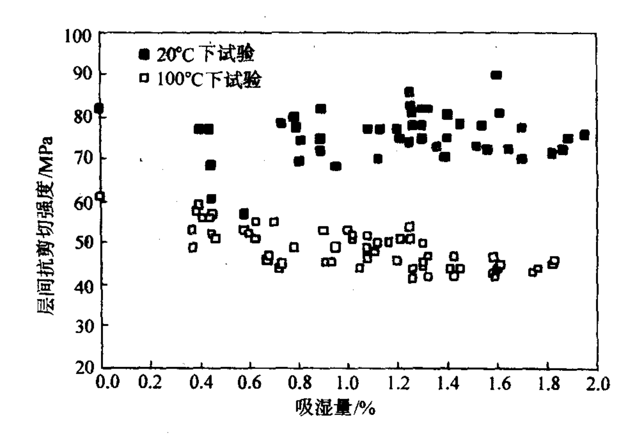


图14.10-10　环氧树脂基复合材料在70℃/85% *RH*环境中进行老化，然后在不同温度和吸湿量下进行层间剪切强度试验的结果

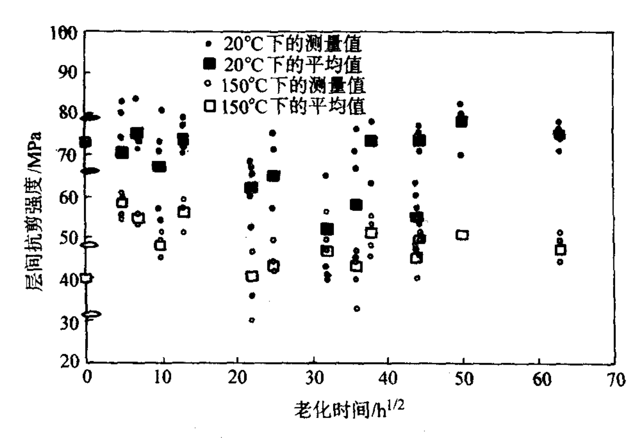


图14.10-11　双马基复合材料在70℃/85%RH环境中进行老化，层间剪切强度随老化时间的变化

3.3　老化效应预估方法

树脂基复合材料的强度和刚度特性会随着使用时间而产生重大变化，因而在复合材料结构的设计阶段必须研究所选材料体系的长期特性。由于环境的不确定性，以及湿热内应力和外部载荷的耦合，使得理论分析十分困难。一般的研究方法是采用地面自然环境老化、试验室加速老化和随机件老化的试验方法，但这十分费时费钱。这里提供一个预估方法，只需根据试验室短时试验确定的参数，即可预估复合材料的长期效应。

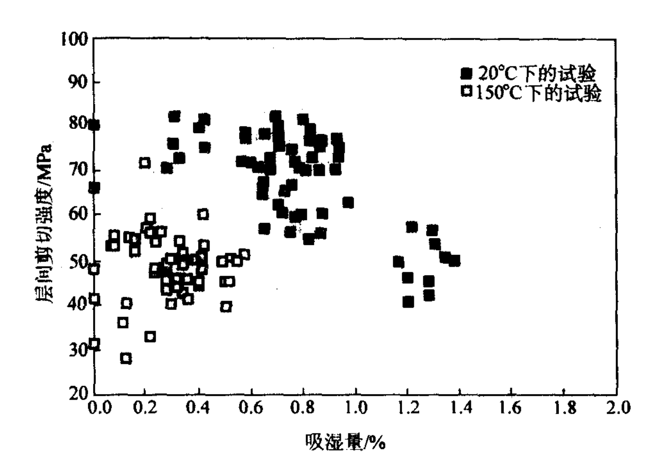


图 14.10-12 双马基复合材料在 70℃/85%RH 环境中进行老化，然后在不同温度和吸湿量下进行层间剪切强度试验的结果

3.3.1 物理老化

所谓物理老化，是当聚合物冷却到玻璃化转变温度 T_g 以下时，材料并未达到瞬态热动力平衡，随着时间的推移，其焓和熵趋向它们的假定平衡值，在此期间，力学性能剧烈变化，此变化称为物理老化。在物理老化过程中，材料变得更刚硬，柔度下降，模量增加。树脂基复合材料的老化效应直到最近才得到深入研究。研究结果表明，连续纤维增强复合材料层板受基体控制的特性，例如剪切和横向响应，受物理老化的严重影响，其影响程度与对纯聚合物的影响相类似。

3.3.2 聚合物的物理老化

聚合物的柔度随时间的变化可用下式描述：

$$
\begin{aligned}
S(t) &= S_0 e^{(t/\tau(t_e))\beta} \\
\tau(t_e) &= \tau(t_{eref})/a_{t_e} \\
a_{t_e} &= \left(\frac{t_{eref}}{t_e}\right)^{\mu} \\
\mu &= -\frac{\mathrm{d}\,\lg a_{t_e}}{\mathrm{d}\,\lg t_e}
\end{aligned}
\qquad (14.10\text{-}14)
$$

式中，$S(t)$ 为 t 时刻的柔度；S_0 为初始柔度；t_e 为老化时间；τ 为松弛时间；t 为时间；t_{eref} 为参考老化时间；a_{t_e} 为在老化时间 t_e 时的老化时间漂移因子；β 为形状参数；μ 为漂移速率。

从式（14.10-14）中可以看出，如果 $t_e > t_{eref}$，则 $a_{t_e} < 1$，反之 $a_{t_e} > 1$；在 $t_e > t_{eref}$ 的情况下，t_e 时的松弛时间也大于参考老化时间时的松弛时间（$\tau(t_e) > \tau(t_{eref})$），这说明，在给定的时间内，材料模量较高，即柔度较低 [$S(t;t_e) < S(t;t_{eref})$]。

对大多数聚合物来说，如果在接近 T_g 下使用，很可能在较短的时间内老化到平衡，所需时间为平衡老化时间。

漂移速率 μ 表征材料受老化影响的程度。在同样的老化时间内，μ 值大，柔度变化小，因此 μ 值可以作为选材的一个参数，应选 μ 值较大的材料。另外试验结果表明，在老化平衡状态下，μ 值出现突变，老化平衡前，$\mu \approx 1$，老化平衡后，$\mu \approx 0.1$，这样，材料的性能就会出现惊人的变化，所以在聚合物基复合材料结构，特别是经受高温的结构设计阶段，一方面要选 μ 值较大的材料，另一方面则避免在整个寿命期间材料达到老化平衡。

3.3.3 温度的影响

漂移速率表征材料的老化特征，尽管在一个很大温度范围内 μ 是一个常数，但事实上仍是温度的函数，a_{t_e} 也是温度的函数，一般时间-温度-老化时间漂移因子的关系可表达为

$$\lg a = \lg a_{t_e} + \lg \bar{\alpha}_T \qquad (14.10\text{-}15)$$

$\bar{\alpha}_T$ 是时间-温度漂移因子。它不仅是温度的函数，同时在 T_g 以下时也是老化时间的函数。$\bar{\alpha}_T$ 和 $\mu(T)$ 之间的关系可表达为

$$\frac{\bar{\alpha}^{t_{e2}}_{T_1/T_2}}{\bar{\alpha}^{t_{e1}}_{T_1/T_2}} = \left(\frac{t_{e2}}{t_{e1}}\right)^{\mu(T_2)-\mu(T_1)} \qquad (14.10\text{-}16)$$

式中，$\bar{\alpha}^{t_{e1}}_{T_1/T_2}$ 是在老化时间 t_{e1} 时在 T_1 和 T_2 温度之间的时间-温度漂移因子。这样若给出 $\mu(T)$ 的值或表达式以及单一老化时间下的时间-温度漂移因子就可以计算任意老化时间的 $\bar{\alpha}_T$ 值。这样漂移速率 μ 和时间-温度漂移因子 $\bar{\alpha}_T$ 必然是老化时间的函数。

3.3.4 单向复合材料层压板的老化

平面应力状态下，单向层压板的柔度可表达为

$$[\bar{S}] = [T]^{-1}[S][T] \qquad (14.10\text{-}17)$$

式中，$[\bar{S}]$ 为有效柔度阵；$[S]$ 为纤维坐标系的柔度阵；$[T]$ 为转换矩阵。

应力-应变关系为

$$\begin{bmatrix}\varepsilon_{xx}\\ \varepsilon_{yy}\\ \varepsilon_{xy}\end{bmatrix} = [\bar{S}]\begin{bmatrix}\sigma_{xx}\\ \sigma_{yy}\\ \sigma_{xy}\end{bmatrix} \qquad (14.10\text{-}18)$$

聚合物基复合材料的试验结果表明，仅横向柔度 S_{22} 和剪切柔度 S_{66} 与时间-温度相关，产生物理老化，其值可由式（14.10-14）确定。写成函数形式则为

$$
\begin{aligned}
S_{22}(t) &= f(S^0_{22}, \beta_{22}, \tau_{22}(t_{eref}), \mu_{22}, t)\\
S_{66}(t) &= f(S^0_{66}, \beta_{66}, \tau_{66}(t_{eref}), \mu_{66}, t)
\end{aligned}
\qquad (14.10\text{-}19)
$$

从上式可以看出，复合材料单向层压板的横向和剪切柔度可以用 4 个独立的黏弹性参数来确定，即初始柔度、形状参数、一定参考老化时间下的松弛时间和漂移速率。对于给定材料，可以通过试验室短时试验来确定这四个独立参数。

考虑到时间相关性，式（14.10-18）可以改写为

$$\begin{bmatrix}\varepsilon_{xx}(t)\\ \varepsilon_{yy}(t)\\ \varepsilon_{xy}(t)\end{bmatrix} = [\bar{S}(t)]\begin{bmatrix}\sigma_{xx}\\ \sigma_{yy}\\ \sigma_{xy}\end{bmatrix}, \bar{S}_{ij}(t) = f(\theta, S_{ij}) \qquad (14.10\text{-}20)$$

研究结果表明，0°铺层的柔度随老化时间基本不变化，其他角度铺层都呈增加趋势，其中 90°铺层变化最大。

3.3.5 层压板的老化

求解物理老化对层压板影响的方法，首先求出一定老化环境条件下层压板每层自身坐标系下的横向和剪切柔度，然后转换到层压板坐标系下，最后使用层压板理论求解层压板响应。

表 14.10-15 给出了 IM7/8320 体系横向和剪切柔度，图 14.10-13 给出了预估的 IM7/8320 准各向同性层压板 $[0/\pm45/90]_S$ 的老化响应，从图中可以看到，即使该板是纤维控制的铺层，在 10 年期间柔度也变化了 8%～10%，对于结构来说，应该在设计阶段考虑这种变化。

表 14.10-15 IM7/8320 体系横向和剪切柔度

黏弹性参数	S_{22}	S_{66}
μ	0.77	0.93
β	0.416	0.456
τ	1.19×10^6 s	4.31×10^5 s
S_0	750×10^{-9} Pa^{-1}	1 364 $\times10^9$ Pa^{-1}
t_{eref}	3.24×10^4 s	3.24×10^4 s
弹性参数	$S_{22}=5.75\times10^{-12}$ Pa^{-1}	$\nu_{12}=0.348$

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

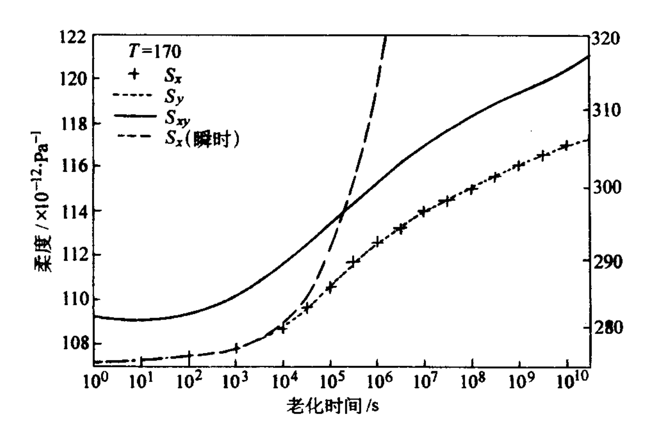


图 14.10-13　预估的 IM7/8320 体系的老化效应

3.4　波音公司老化试验结果

波音公司对 5208、5209、934 三种基体的裸露复合材料层压板，约 8 000 个不同类型的试件（按试验标准加工成标准试件）进行了 13 年之久的老化性能试验研究，试验方法从地面自然老化、飞机随机件老化到模拟温度、湿度和压力变化的试验室加速老化。地面曝露分别在 NASA Dryden、Dallas、Honolulu 和 Wellington 进行，航线曝露选择 Aloha、Air New Zealand、Southwest 航线，试验室加速谱如图 14.10-14 所示。地面曝露试验的结果如表 14.10-16 ~ 表 14.10-19 所示。通过对试验结果的综合分析，可以得到指导设计的下述建议：

1）湿热老化对三种复合材料的室温下拉伸和弯曲强度不但无影响，反而会有所提高，高温下的性能则呈现小幅上升或下降的趋势；

2）湿热老化对三种复合材料的室温下压缩强度有严重影响，十年后压缩强度下降接近 30%，高温下影响会更严重，但由于夹头的提前破坏而得不到准确数据；

3）湿热老化对三种复合材料的短梁剪切强度的影响呈现奇特的现象，老化 1、2、3 年后，室温下或高温下剪切强度都下降较大，5 年曝露后下降较少，10 年老化后，室温下剪切强度反而有所上升，高温下基本保持基准值；

4）试验室加速老化在预估复合材料的耐久性方面是有用的，对于研究的三种材料，为了预估材料的性能变化，通常 6 个月的试验室加速就足够了；

5）老化后不仅要进行室温下强度试验，还要进行高温下剩余强度试验。

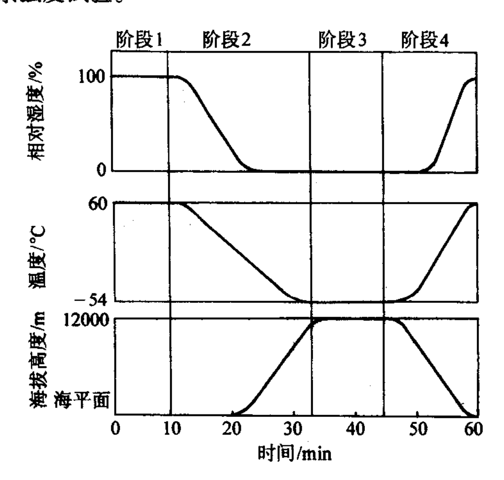


图 14.10-14　波音加速谱

表 14.10-16　Dallas 1 年、2 年、3 年、5 年、10 年曝露后试验结果

（1）向阳面

特性	试件构形	材料体系		
		5208	5209	934
室温下剩余强度保持率/%	短梁剪切	80.7/91.5/95.7/91.1/109.0	85.6/90.0/91.5/87.9/98.9	80.8/91.3/88.1/83.6/100.4
	弯曲	109.3/111.0/107.2/116.8/109.4	110.2/108.4/101.7/109.4/99.5	103.8/103.1/101.7/116.0/116.6
	±45°拉伸	113.6/110.0/113.1/111.0/110.6	111.9/110.9/106.1/108.8/106.2	113.5/116.7/116.4/112.0/113.4
82℃下剩余强度保持率/%	短梁剪切	73.8/85.8/84.3/88.7/106.7	71.8/72.9/68.8/73.6/109.8	72.3/80.2/74.6/79.2/94.2
	弯曲	112.2/109.6/113.8/101.8/118.0	85.9/83.8/87.0/91.4/92.3	94.3/100.4/91.1/94.9/98.6
	±45°拉伸	120.0/125.5/123.2/119.3/136.3	79.4/83.1/88.0/86.7/88.5	119.3/116.3/118.1/119.2/121.4
	短梁剪切（烘干）	94.2/99.8/99.9/107.6/101.3	95.9/92.4/94.6/104.0/99.6	86.3/93.4/95.3/99.0/100.7
吸（脱）湿量/%	短梁剪切	0.49/0.49/0.28/—/—	0.36/0.45/0.22/—/—	0.51/0.53/0.36/—/—
	弯曲	0.41/0.35/0.34/—/—	0.05/0.03/0.23/—/—	0.41/0.36/0.13/—/—
	±45°拉伸	0.33/0.30/0.19/—/—	0.28/0.22/0.13/—/—	0.34/0.28/0.16/—/—

（2）背阴面

特性	试件构形	材料体系		
		5208	5209	934
室温下剩余强度保持率/%	短梁剪切	88.1/94.1/93.8/95.4/105.5	86.9/90.1/92.0/86.7/96.4	83.1/88.8/84.1/90.7/99.6
	弯曲	112.2/107.8/108.7/113.8/116.1	101.9/101.7/102.0/106.1/104.9	108.0/99.0/108.5/114.2/114.2
	压缩	86.1/90.0/97.6/85.3/94.2	101.2/108.2/105.5/112.9/93.1	97.6/95.8/98.7/102.8/86.4
82℃下剩余强度保持率/%	短梁剪切	79.8/82.7/77.6/91.2/103.4	72.1/68.6/67.2/67.1/104.1	69.2/75.0/74.0/79.2/96.6
	弯曲	111.5/103.0/109.9/90.2/108.9	88.8/78.5/87.7/90.8/80.6	85.8/92.7/92.7/95.6/90.8
	压缩	70.5/34.8/51.2/81.8/52.1	89.4/76.0/70.0/94.0/56.0	82.0/79.4/69.0/83.1/45.7

续表 14.10-16

特性	试件构形	材料体系		
		5208	5209	934
室温下剩余强度保持率/%	拉伸	112.3/130.7/118.8/110.3/109.4	98.9/85.5/91.6/107.7/97.4	115.5/120.2/114.4/115.3/118.4
	短梁剪切（烘干）	101.4/97.8/105.1/98.4/107.0	96.4/94.8/95.7/103.9/104.5	89.5/89.8/75.0/100.1/105.0
吸（脱）湿量/%	短梁剪切	0.50/0.58/0.45/—/—	0.32/0.58/0.32/—/—	0.46/0.61/0.54/—/—
	弯曲	0.40/0.47/0.31/—/—	0.15/0.30/0.05/—/—	0.33/0.48/0.22/—/—
	拉伸	0.37/0.23/0.20/—/—	0.38/0.18/0.18/—/—	0.37/0.48/0.19/—/—

注：1. 1 年期试件曝露 424 天，2 年期试件曝露 816 天，3 年期试件曝露 1 144 天，5 年期试件曝露 1 812 天，10 年期试件曝露 3 653 天。
2. 剩余强度数据由特定温度下的基准试验获得。
3. 用"—"表示失效数据。

表 14.10-17　NASA Dryden 1 年、2 年、3 年、5 年、10 年曝露后试验结果

（1）向阳面

特性	试件构形	材料体系		
		5208	5209	934
室温下剩余强度保持率/%	短梁剪切	111.5/101.4/88.2/98.2/107.2	84.1/94.4/94.4/86.2/109.8	93.2/93.4/94.9/85.5/112.9
	弯曲	99.3/107.8/111.1/103.1/103.5	104.6/111.1/115.3/115.2/107.3	104.5/100.2/107.3/105.2/114.5
	±45°拉伸	104.6/111.9/112.4/110.0/109.2	110.4/112.7/117.2/117.9/116.4	104.8/109.1/108.2/105.7/112.9
82℃下剩余强度保持率/%	短梁剪切	98.5/104.6/95.5/98.2/99.9	79.1/87.2/88.3/78.1/108.3	79.8/86.0/87.3/82.9/113.0
	弯曲	106.1/108.4/112.1/108.0/109.5	98.8/92.6/108.0/103.3/107.2	102.5/102.7/117.5/107.9/101.0
	±45°拉伸	95.8/97.0/103.9/102.2/104.4	90.6/93.5/102.7/95.4/93.0	95.9/97.0/101.4/97.3/123.8
	短梁剪切（烘干）	105.2/109.7/95.2/106.7/118.0	92.7/98.0/89.6/92.9/118.3	90.8/100.8/85.8/90.6/112.6
吸（脱）湿量/%	短梁剪切	0.05/0.01/0.04/0.08/—	0.02/0.01/0.01/0.05/—	0.11/0.07/0.05/0.17/—
	弯曲	−0.17/−0.33/−0.18/−0.19/—	−0.24/0.25/−0.28/0.10/—	−0.10/−0.25/−0.21/0.26/—
	±45°拉伸	−0.08//−0.32/−0.26/−0.32/—	−0.11/0.23/−0.18/−0.23/—	−0.05/−0.22/−0.18/−0.21/—

（2）背阴面

特性	试件构形	材料体系		
		5208	5209	934
室温下剩余强度保持率/%	短梁剪切	99.2/91.7/80.9/98.3/115.2	89.5/95.2/93.1/89.9/101.2	92.0/94.6/96.5/93.2/107.1
	弯曲	105.4/102.3/103.9/106.5/107.5	106.5/106.9/112.0/104.0/95.6	99.8/102.0/107.5/105.2/113.1
	压缩	96.9/91.7/88.8/87.0/69.0	105.9/100.5/86.1/93.1/66.0	97.0/102.7/99.3/97.2/79.9
82℃下剩余强度保持率/%	短梁剪切	101.4/99.4/95.0/96.3/112.3	82.2/86.3/86.8/80.5/111.6	77.8/86.0/88.4/81.3/106.8
	弯曲	112.8/112.3/113.7/113.3/104.4	107.0/103.5/107.1/95.4/87.4	107.5/106.4/122.6/113.1/97.7
	压缩	78.2/88.3/75.5/82.3/132.8	117.5/82.6/91.7/86.4/111.7	60.7/85.1/85.2/82.3/85.7
	拉伸	105.5/106.8/107.4/106.9/95.0	91.7/89.5/94.2/95.4/96.7	101.6/108.3/113.0/104.6/111.7
	短梁剪切（烘干）	104.2/107.9/90.2/105.7/121.0	86.2/100.8/86.5/97.0/118.5	88.9/98.6/91.5/96.4/112.0
吸（脱）湿量/%	短梁剪切	0.10/0.11/0.07/0.18/—	0.06/−0.01/−0.22/0.04/—	0.07/0.11/−0.12/—/—
	弯曲	−0.02/−0.47/−0.10/−0.04/—	−0.13/−0.26/−0.26/−0.12/—	−0.05/−0.18/−0.18/−0.12/—
	拉伸	0.12/−0.01/0.04/0.06/—	0.15/−0.23/−0.08/0.06/—	0.05/−0.05/−0.01/−1.19/—

注：1. 1 年期试件曝露 433 天，2 年期试件曝露 715 天，3 年期试件曝露 1 121 天，5 年期试件曝露 1 822 天，10 年期试件曝露 4 186 天。
2. 剩余强度数据由特定温度下的基准试验获得。
3. 用"—"表示失效数据。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

表 14.10-18 Honolulu 1 年、2 年、3 年、5 年、10 年曝露后试验结果

(1) 向阳面

特性	试件构形	材料体系		
		5208	5209	934
室温下剩余强度保持率/%	短梁剪切	89.4/52.5/91.0/91.3/104.8	82.4/78.9/82.2/90.3/98.5	87.0/79.9/83.3/96.7/97.8
	弯曲	102.7/96.4/85.6/105.3/113.5	101.7/99.3/88.4/104.8/107.0	105.6/103.480.0/113.5/120.0
	±45°拉伸	107.5/109.2/104.1/107.5/105.3	104.9/112.7/103.4/97.6/98.6	103.5/106.0/106.8/105.9/93.2
82℃下剩余强度保持率/%	短梁剪切	87.5/81.7/78.8/83.5/96.6	74.6/65.6/68.0/61.3/78.8	73.4/70.1/73.2/71.6/88.0
	弯曲	111.1/96.6/88.0/98.8/121.1	89.4/82.9/72.5/88.1/86.5	103.2/93.7/89.2/96.8/98.2
	±45°拉伸	98.2/112.6/128.4/121.8/122.3	80.8/78.5/79.5/96.6/93.9	94.0/106.9/110.6/108.9/93.9
	短梁剪切（烘干）	95.5/82.7/87.9/121.8/107.5	117.0/95.2/94.6/—/108.1	100.5/87.3/95.1/—/100.7
吸（脱）湿量/%	短梁剪切	0.27/0.32/0.50/—/—	-0.03/-0.03/0.29/—/—	0.29/0.35/0.50/—/—
	弯曲	0.06/0.24/0.22/—/—	-0.08/-0.15/0.03/—/—	0.18/0.17/0.24/—/—/
	±45°拉伸	0.04/-0.10/-0.26/—/—/	0.07/-0.19/-0.35/—/—	0.16/0.03/-0.22/—/—/

(2) 背阴面

特性	试件构形	材料体系		
		5208	5209	934
室温下剩余强度保持率/%	短梁剪切	95.0/85.7/90.1/98.3/90.8	83.7/78.0/85.9/87.5/97.8	80.4/80.3/81.3/85.2/100.5
	弯曲	108.2/105.7/98.8/109.0/115.0	107.7/108.3/79.2/109.9/106.5	106.6/96.7/86.7/103.7/113.1
	压缩	83.5/—/74.8/88.3/78.7	105.8/—/92.2/98.9/78.8	97.9/—/88.4/99.3/74.1
82℃下剩余强度保持率/%	短梁剪切	85.1/80.9/84.6/82.2/93.7	73.4/64.3/67.0/61.9/76.5	72.9/63.7/71.9/69.9/85.1
	弯曲	111.0/100.8/100.5/99.4/115.1	95.8/84.2/86.0/94.0/88.1	102.1/98.6/91.5/90.0/92.7
	压缩	77.4/—/22.9/45.3/24.8	79.0/—/59.5/59.6/61.7	80.2/—/62.4/63.8/38.8
	拉伸	112.5/126.3/121.5/125.6/104.4	80.4/77.3/95.3/86.8/110.1	106.1/118.3/119.2/119.5/89.5
	短梁剪切（烘干）	84.1/109.1/101.3/—/99.0	111.0/91.8/93.7/—/111.0	102.3/87.2/93.2/—/99.8
吸（脱）湿量/%	短梁剪切	0.30/0.42/0.55/—/—	0.07/0.23/0.41/—/—	0.31/0.53/0.63/—/—
	弯曲	-0.01/0.33/0.39/—/—	-0.01/0.08/0.21/—/—	0.22/0.39/0.39/—/—
	拉伸	0.31/0.20/0.62/—/—	0.09/0.09/0.32/—/—	0.32/0.21/0.59/—/—

注：1. 1年期试件曝露398天，2年期试件曝露740天，3年期试件曝露1 096天，5年期试件曝露1 826天，10年期试件曝露4 002天。
2. 剩余强度数据由特定温度下的基准试验获得。
3. 用“—”表示失效数据。

表 14.10-19 Wellington 1 年、2 年、3 年、5 年曝露后试验结果

(1) 向阳面

特性	试件构形	材料体系		
		5208	5209	934
室温下剩余强度保持率/%	短梁剪切	94.2/82.6/86.3/86.7	87.9/94.1/88.1/88.8	90.8/86.7/93.3/86.1
	弯曲	102.8/102.2/105.0/105.5	100.7/100.4/99.8/103.7	104.7/108.1/106.5/103.8
	±45°拉伸	112.2/116.5/109.3/106.8	118.5/125.9/121.8/118.4	118.4/122.8/115.3/77.7
82℃下剩余强度保持率/%	短梁剪切	81.8/85.0/80.4/91.7	67.0/70.9/67.7/70.9	74.6/72.4/73.7/72.9
	弯曲	101.6/100.9/103.1/110.4	78.2/83.5/89.6/90.1	91.1/87.7/95.0/102.8
	±45°拉伸	118.7/129.0/106.0/106.0	88.1/86.4/86.4/92.5	109.5/111.0/115.3/100.6
	短梁剪切（烘干）	98.8/101.0/92.3/100.2	100.9/98.3/94.8/102.7	99.3/89.4/89.0/59.4
吸（脱）湿量/%	短梁剪切	0.65/0.80/—/—	0.39/0.49/0.49/—	0.51/0.85/0.74/—
	弯曲	0.68/0.75/0.70/—	0.38/0.43/0.40/—	0.56/0.64/0.61/—
	±45°拉伸	0.64/0.66/0.39/—	0.39/0.50/0.42/—	0.49/0.56/0.29/—

续表 14.10-19

(2) 背阴面

特性	试件构形	材料体系		
		5208	5209	934
室温下剩余强度保持率/%	短梁剪切	86.6/88.5/94.0/96.9	87.0/88.8/87.1/—	87.8/86.3/91.8/—
	弯曲	106.2/107.0/105.4/106.3	98.9/107.5/104.7/103.6	93.8/105.9/107.6/103.5
	压缩	94.6/92.2/86.5/102.9	99.1/106.8/100.2/107.2	100.4/97.8/93.4/108.6
82℃下剩余强度保持率/%	短梁剪切	88.1/100.3/82.4/81.9	69.9/76.2/69.2/—	73.4/73.0/73.6—
	弯曲	96.8/94.8/96.1/105.5	78.9/82.6/80.5/85.0	92.5/89.9/91.6/87.1
	压缩	73.0/40.5/73.0/70.6	87.1/79.3/76.6/82.7	85.6/74.4/69.6/87.9
	拉伸	125.4/121.1/129.4/114.1	87.0/89.5/81.4/104.8	105.7/120.8/118.8/109.9
	短梁剪切（烘干）	104.2/105.5/93.9/—	97.6/96.7/93.9/—	97.3/89.9/96.2/—
	弯曲	0.61/0.76/0.70/—	0.40/0.50/0.40/—	0.56/0.71/0.61/—
	拉伸	0.57/0.60/0.39/—	0.42/0.56/0.42/—	0.61/0.60/20.26/—

注：1. 1 年期试件曝露 508 天，2 年期试件曝露 786 天，3 年期试件曝露 1 163 天，5 年期试件曝露 1 812 天。
2. 剩余强度数据由特定温度下的基准试验获得。
3. 用"—"表示失效数据。

4　歼击机加速湿热老化谱及试验结果

一般歼击机的设计寿命是 5 000 飞行小时，日历寿命 20～25 年。完全模拟飞行顺序的载荷/环境历程最可信，却不现实。通过对实际的温度/湿度－时间历程进行加速而得到加速湿热老化谱，这样不仅可以很快积累大量的可比数据，缩短研制周期，节省试验费用，也可以很容易解释和评定单个试验结果。本节根据我国的飞行环境和在役在研机种的飞行任务，给出了为某歼击机复合材料部件编制的加速湿热老化谱及试验验证结果。

4.1　编制依据

根据歼击机的典型任务剖面和设计寿命 5 000 飞行小时、日历寿命 20 年的要求而编制。

4.2　编制要求和原则

1）保证加速试验与实时历程产生相同或保守的复合材料的降质和剩余强度；

2）较为合理地反映飞机使用环境（包括地面和飞行环境）；

3）长期高温环境对复合材料性能有较大影响，谱中要反映气动加热引起热冲击的影响；

4）尽可能压缩模拟地面停留的时间，要求用近似一年的加速试验来模拟 20 年的环境；

5）所用加速条件不应对复合材料性能造成有别于实际环境影响的附加影响，对于双马材料体系，取 70℃为宜。

4.3　飞行温度、湿度剖面及模拟

在加速谱中应包括经受高载的复合材料结构部位的温度剖面，以及复合材料结构可能受到的高温环境，因为该温度可能接近湿树脂的玻璃化转变温度，而且高温还降低了树脂基体支撑纤维抗压缩屈曲的能力和纤维转递载荷的能力。低温环境也应该考虑，但其影响不大，为了节约时间和经费在谱中不计低温环境。

各飞行任务都用地面滑跑、爬升、空中飞行和下滑四个过程来描述，选择出有代表性的严重的温度和湿度剖面。具体编制原则为：

1）滑跑～$M=0.6$，$T=20\sim30$℃；$M=0.6\sim0.95$，$T=60$℃；$M=1.8$，$T=110$℃；$M\geq2.0$，$T=125$℃；

2）地面及 $M<0.6$，环境湿度为 95% RH，$M=0.6\sim0.8$（飞行高度为 0～5 km），为 50% RH，$M=0.8\sim1.8$（$H=11\sim15$ km），环境湿度为 0% RH；

3）不计压力的变化，即不进行压力变化的模拟；

4）对称性假设。假设飞机起飞滑跑→爬升→空中飞行→下滑→着陆滑跑，这一过程存在一时间对称轴；

5）将全部飞行时间按上述方法排列，然后将各飞行特性（M 数、温度、湿度）按一定的飞行次数等幅循环，其原则是高温飞行时间和升温、降温时间尽可能接近真实飞行情况；

6）$M=0\sim0.6$ 范围内和地面停留时间一样进行加速，以缩短试验周期。

4.4　地面停留加速

假设飞机停留地面时是在户外存放，这样得到的结果偏于安全，考虑了户外大气温度、湿度环境及太阳辐射的影响。机场温度、湿度取广州和北京各停放一半时间，加速环境取 70℃/95% RH，这样用 14 天加速即可模拟一年的地面停放。

4.5　湿热加速老化谱的编制

歼击机一般飞行寿命只占整个寿命的 3%左右，所以在老化谱编制中充分考虑了飞行间隔的补充吸湿和最大限度的加速，对上升、下滑及高速飞行则进行了真实模拟，编制结果如表 14.10-20 和图 14.10-15 所示。以一天为一个循环，共进行 268 天的试验室加速试验，即模拟了歼击机复合材料结构 20 年日历寿命和 5 000 fh 的湿热历程。

4.6　加速湿热老化谱试验及结果

用 312 件试验件进行了在经受了上述湿热环境老化谱后的力学性能试验，所用的材料体系为 HT3/QY8911，受力形式和状态包括层压板的拉、压、弯、剪、胶接、层间拉剪、单钉连接及蜂窝夹层结构的拉、压、弯、剪等内容。试验结果表明：

1）老化不仅不会降低层压板的拉伸强度，反而会使其有所提高；

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

表 14.10-20 湿热环境加速老化谱

t_i	温度谱		湿度谱		备注
	t_i 值 /min	温度 T /℃	t_i 值 /min	相对湿度 /% RH	
t_1	452	70	450	95	"2 + 5"表示在2 min内湿度从 95% RH 降到 50% RH，接着在 5 min 内湿度从 50% RH 降到 0 最高温度：+110℃ 最低温度：+70℃ 最大湿度：95% RH 最小湿度：0 升降温速率：8.0℃/min
t_2	5	70~110	2+5	95~50~0	
t_3	6	110	6	0	
t_4	5	110~70	5	0~95	
t_5	245	70	243	95	
t_6	5	70~110	2+5	95~50~0	
t_7	6	110	6	0	
t_8	5	110~70	5	0~95	
t_9	245	70	243	95	
t_{10}	5	70~110	2+5	95~50~0	
t_{11}	5	110	5	0	
t_{12}	5	110~70	5	0~95	
t_{13}	451	70	451	95	

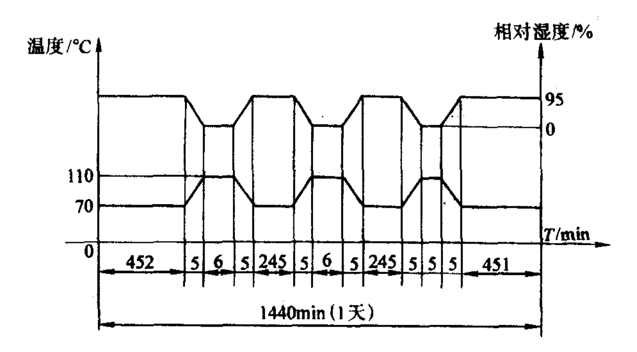


图 14.10-15 湿热环境加速谱

2）老化对层压板的压缩强度有明显影响；

3）老化对层压板的层间剪切强度有较严重影响；

4）老化对层压板单钉连接的挤压强度有较大影响，影响量级在 15%左右；

老化对蜂窝夹层的性能影响不明显，除面板模量下降外，其他性能均无大的变化。

5 运输机加速湿热老化谱及试验结果

运输机复合材料结构的湿热老化响应研究，可以不计气动加热的影响，仅根据地面停放的环境即可编制。模拟湿热沿海环境，平均湿度取 80% RH，加速环境取 70℃/100% RH（蒸馏水浸泡），根据加速原理，一年自然环境可用 28 天来加速。考虑到 6、7、8、9 月份中午太阳曝晒的影响，每天曝晒 2 h，曝晒温度为 50℃，每月曝晒 60 h，4 个月共 10 天集中曝晒。这样，一年期自然老化可以用 38 天来加速模拟，其谱如下：

4+①+4+①+4+②+4+②+4+②+4+①+4+①

其中 4 表示 70℃/100% RH（蒸馏水浸泡）条件下浸泡 4 天；

①，②分别表示 50℃加热 1 天及 2 天。

三年期湿热加速谱为重复上述过程三次。

自然环境老化选择兵器工业总公司第 59 研究所的海南省环境试验场进行试验，一年期和三年期加速自然老化在试验室完成，试验结果表明，一年期自然老化对压缩强度无明显影响，但对层间剪切强度和单搭胶接的剪切强度影响较大，对蜂窝夹层结构的性能影响较小。

加速自然老化后的剩余强度保持率高于自然老化，说明上述加速自然老化谱较轻，推荐本节的加速谱重复 2~3 次代表一年自然老化。

6 自然老化、加速自然老化和湿热谱老化的关系及推荐建议

研究三者的关系是为了针对不同类型的飞机复合材料结构给出既反映实时历程又方便简单的研究老化效应的最佳方法。根据国内外目前的研究成果，给出以下推荐建议：

1）对于军机复合材料结构，可以把图 14.10-15 的谱作为标准加速老化谱，即用一年左右的时间模拟 5 000 飞行小时和 20 年日历寿命的真实历程，热冲击最高温度可以根据具体型号而定（$M=2.0$，$T=110$℃；$M=2.2$，$T=125$℃）；

2）一般来说，只有复合材料层压板的压缩、层间剪切和 CAI 强度对湿热老化敏感，因此在设计时可仅对所选材料的这几种性能进行试验，特别要进行老化后的使用温度下的剩余强度试验；

3）老化对蜂窝夹层结构的面板性能有一定的影响，只要面板无损伤和四周密封，老化对其他性能无明显影响，可以不予考虑；

4）只要防护涂层完好，紫外线、雨蚀等对复合材料性能无明显影响，可以不予考虑；

5）低温和压力变化的影响也不大，为节省费用，也可以不予考虑。

7 复合材料结构腐蚀环境及其防护

复合材料结构在使用工程中，可能遇到各种使用环境（如温度、湿度、雨雪、阳光、雷电、风沙、尘埃、盐雾、噪声及工业污染等），它们都可能引起复合材料的退化和变质，一般称为腐蚀过程。但复合材料的腐蚀机理较复杂，目前尚无满意的解释，更难于预测复合材料的腐蚀 - 强度 - 时间关系。飞机在使用期内，除受外部环境条件的影响之外，还受内部的燃料、液压油、冷却剂、密封剂等及生产和使用中一些酸碱的影响。另外，复合材料是高电位材料，当与低电位材料相接时可能会出现电偶腐蚀。在复合材料结构设计时，必须考虑相应的防护措施，以保证结构的完整性。

7.1 复合材料的腐蚀

7.1.1 环境介质对组分材料的腐蚀作用

复合材料在腐蚀环境作用下，对组分材料可能会引起下列影响：树脂基体的腐蚀；增强材料的腐蚀、界面的腐蚀和应力腐蚀及腐蚀疲劳。表 14.10-21 列出了常用热固性树脂耐化学腐蚀的一般性能。可以看出飞机结构常用的环氧树脂基体对酸、碱均有较好的耐腐蚀性。

表 14.10-21 常用热固性树脂耐化学腐蚀性能

树脂 / 介质	酚醛	聚酯	环氧树脂（胺固化）	环氧树脂（酸酐固化）
弱酸	轻微腐蚀	轻微腐蚀	无腐蚀	无腐蚀
强酸	被浸蚀	被浸蚀	被浸蚀	轻微腐蚀
弱碱	轻微腐蚀	轻微腐蚀	无腐蚀	轻微腐蚀
强碱	分解	分解	轻微腐蚀	被浸蚀
溶剂	被某些溶剂浸蚀	被浸蚀	耐蚀	耐蚀

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

7.1.2 腐蚀的控制

要控制环境介质对复合材料的腐蚀，主要有两条原则：

1）提高材料自身的耐蚀性　如提高结晶度、取向度、交联密度等措施，提高基体的紧密性，使介质的扩散系数、渗透系数下降；或使用表面处理剂，增强树脂与纤维的粘接强度，减少界面间隙，提高抗渗透能力。

2）使用防护层　在复合材料表面进行防护整饰，避免受到环境的直接作用，以达到提高抗蚀性能的目的。

7.1.3 生物腐蚀及其控制

生物腐蚀主要发生在油箱部位，燃油中含有水分和其他杂质，为生物的生存提供了条件。对复合材料能造成危害的生物主要有细菌、真菌、霉菌等，它们会产生、排泄一些如乳酸、草菌等酸性物质，与复合材料发生反应。在海洋环境中使用的飞机，生物腐蚀更为突出，除上述微生物作用更严重外，还可能有海洋生物的破坏，如昆虫、凿船虫等会咬食复合材料。控制生物腐蚀的发生，可采用以下措施：

1）控制燃油质量，降低水分及其他杂质的含量，减少燃油输送中的可能污染，使生物无生存条件。

2）油箱设计中设计有效的排水系统，放油口应放在最低位置上，定期排除积水。

3）使用防生物涂层。常用涂层为 SF－9 环氧涂层，可较为有效地防止生物繁殖。

4）燃油中加添加剂。在燃油中加入铬酸锶、乙二醇乙醚、有机硼化物等添加剂，可起到杀菌作用，有效地抑制生物的生长。

7.2 复合材料与金属的电化学腐蚀

电位不同的两种材料连接并都与电解液接触时，会引起电位较低材料的加速腐蚀，称为电偶腐蚀。碳具有较好的导电性并具有较高的电位。碳纤维复合材料在一般环境中呈惰性，显示贵金属的特性，电位较高，在与金属材料连接时，几乎都起阴极作用，加速金属的腐蚀。碳纤维复合材料与大部分金属的电位差在 0.5～1.0 V 之间，有些高达 1～2 V。因此需要在金属和复合材料偶联区采取防电偶腐蚀措施。电偶腐蚀的发生需存在三个条件：电位差、电解质溶液和导电联结。防护也应从这三个方面着手。

7.2.1 结构设计

通过合理的结构设计可以最大限度地防止电解质溶液的积聚，避免腐蚀电池的形成。

1）注意结构的密封，防止雨水、雾、海水的渗入；减少积水积污的缝隙、死角，对容易积水的部位设置排水孔；

2）尽量避免小的金属件与大面积复合材料接触。对紧固件之类的连接，应采取严格的防护措施；

3）尽量将内腔或不通孔设计成通孔，防冷凝水的凝聚。

7.2.2 材料的选用

选用相互相容的材料，从根本上防止电偶腐蚀：

1）选用耐腐蚀且与复合材料电位差小的材料，特别是紧固件之类的小零件更应注意；

2）绝缘或封闭材料应不吸湿，不含有腐蚀性成分。当表面共固化一层玻璃布用作绝缘层时，还必须用密封剂封边，否则会由于玻璃布吸湿而引起相反的效果。

7.2.3 防护措施

对不宜直接接触而又必须与之相连的金属材料，如临界相容材料，则必须采用有效地防护措施：

1）采用适当的金属或非金属覆盖层进行过度或调节。如进行阳极氧化、化学氧化、钝化或磷化等处理后，只要涂层完好就能增大接触电阻，减缓电偶腐蚀。选用原则和覆盖层厚度及应用范围见标准 HB5033—1977。

2）选用适当的表面涂层系统，即可起到绝缘作用，又能减少电极面积。金属与复合材料应同时采用涂层，以免金属涂层局部损伤后，电解液通过微孔渗人时形成大阴极小阳极的不利情况。另外，电偶腐蚀会在阴极产生碱性物质，因此采用的涂层应是耐碱的。

3）在金属与复合材料之间采用惰性材料制成垫片、套管、胶带，以形成断开电路的绝缘层。

4）采用适当的密封材料封闭，隔离电解液，以有效地防止缝隙腐蚀。有缓蚀剂的密封剂效果更好。

7.2.4 几种常用材料与碳纤维复合材料电偶腐蚀的防护

1）镁及镁合金：不能直接接触；

2）铝及铝合金：阳极氧化处理后再用热水或铬酸盐封闭；阳极氧化＋H06－2 锌黄环氧酯底漆；阳极氧化＋SF－9 油箱涂料（用于油箱内）；

3）碳钢及低合金钢：镀锌＋H06－2 锌黄环氧酯底漆；磷化＋X04－1 缩醛磷漆＋ X04－1 清漆（耐油）；磷化＋H06－2 铁红环氧酯底漆＋H04－2 各色环氧硝基磁漆；磷化＋两层锌黄环氧酯底漆（加 FLU1－4 铝粉）＋H61－2 钢灰有机硅环氧聚酰胺磁漆；

4）不锈钢：原表面；钝化处理；

5）钛合金：原表面；阳极氧化；酸洗或吹砂＋H06－2 锌黄环氧酯底漆＋13－2 丙烯酸聚氨酯磁漆；酸洗或吹砂＋F06－9锌黄酚醛底漆＋13－2 丙烯酸聚氨酯磁漆。

可根据使用环境及结构情况选用上述方法，对恶劣的环境条件还应用密封剂封闭，可用的密封剂有 XM22、XM23、XM30、XM34 等。

7.3 复合材料的防护涂层

复合材料制件使用防护涂层，不但能获得良好的装饰性外观，更重要的是可以减缓材料的吸湿和老化过程。在前缘迎风部位使用耐磨涂料，可抵御破坏性很大的沙蚀和雨蚀。在内表面可以隔离基体与金属的直接接触，避免产生电偶腐蚀。还可起伪装等特殊作用。

7.3.1 涂层及其作用

根据碳纤维复合材料构件对防护涂层的要求，用于制件不同部位的涂层系统主要有：

1）制件的内表面和端面　采用由底漆组成的防护涂层系统。

2）一般外表面　采用由底漆、腻子、过渡底漆和面漆组成的装饰性防护涂层系统。

3）前缘迎风面　采用由底漆、弹性耐磨涂料和面漆组成的耐磨抗冲刷防护涂层系统。

4）垂直面或其他有防静电要求的表面　采用由底漆、抗静电涂料或抗静电弹性涂料组成的抗静电防护涂层系统。

5）油箱内壁　采用由底漆、抗静电耐油涂料组成的抗静电防护涂层系统。

6）油箱外壁　采用由底漆、导电层和面漆组成的导电防护涂层系统。

7.3.2 表面涂料及涂层系统

目前广泛使用的涂料主要有环氧类涂料和聚氨酯类涂料。环氧树脂涂料特点是附着力强，收缩性小，耐介质性好，韧性及稳定性高，能与多种面漆配套使用。但由于该涂料成膜后保光性差，易粉化，因此多用作底漆，是目前广泛使用的漆种。聚氨酯类涂料品种多，性能优异，附着力强，硬度高，漆膜光亮丰满，有优良的耐油性、耐热性、耐湿性、耐磨性和耐化学性，是航空工业用涂料的重要品种之一。

飞机复合材料结构常用涂料和涂层系统见表 14.10-22。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

表 14.10-22　复合材料常用涂料

序号	涂层系统	干燥规范		涂层厚度		涂层特性	使用部位
		T/℃	t/h	单层/μm	总厚度/μm		
1	一道或二道（封闭底清漆）环氧聚酰胺清漆	18～25 50～60 110～120	24～36 6～8 1～2	一道 15～20 二道 25～35	15～20 25～35	透气性低，具有良好的粘接性和耐水性，起封闭作用	内外表面、端面及孔内壁
2	一道环氧聚酰胺清漆	18～25	24～36	一道 15～20	80～100 （100～120）	层间接合力良好，耐水、耐湿热性好	制件外表面
	局部刮环氧聚酰胺腻子	18～25 50～60	24～36 6～8				
	一道环氧聚酰胺底漆（过滤底漆）	18～25 50～60	24～36 6～8	15～20			
	二道聚胺酯面漆	18～25 50～60	36～48 6～8	50～60			
3	一道环氧聚酰胺清漆	18～25	24～36	15～20	240～260	良好的层间粘接性，优异的耐磨性和抗冲刷性；面漆具有良好的耐湿热性和耐大气性	迎风面（前缘）或其他要求抗磨蚀的零件表面
	八道弹性聚胺酯磁漆	18～25 50～60	24～36 8～12	180～200			
	二道聚胺酯面漆	18～25 50～60	36～48 6～8	40～50			
4	环氧聚酰胺清漆 环氧聚硫导电涂料	18～25 50～60 70	18～25 6～8 24	15～20 50～60	80～100	电性能稳定，常温高温耐油性好，层间结合力好	整体油箱，上壁板或其他要求耐油的部位
5	环氧聚酰胺清漆 环氧聚酰胺导电涂料 XM－导电稀胶 环氧聚硫导电涂料	18～25 50～60 70 70 70	24～36 6～8 24 24 24	25～30 40～50 50～60	200～400	电性能稳定，常温、高温耐油性好，层间结合力好	整体油箱，立缝、横缝、下壁板及周边

编写：李　野（中国飞机强度研究所）

第 11 章　使 用 保 障

一架飞机仅满足使用性能要求是不够的，还必须保持良好的待飞状态，即优良的使用保障。因此，使用效率和寿命周期成本成为检验结构保障性的重要参数。

结构使用保障，顾名思义是指一个结构系统在其寿命期内使用的保障。结构使用过程中常规的非破坏性评估、维护与修理必然是使用保障的主要内容。然而，结构使用保障包括更广泛的内容，涉及到从可靠性和维修性（R&S）到损伤容限和修理。它们之间是密切相关的。使用保障的概念在飞机设计的初始阶段就必须体现出来，并贯穿于直升机的整个使用寿命。不仅与结构的总体布局、设计选材、工艺技术、损伤阻抗、损伤容限、损伤检测和修理相关等，而且受到修理基地（含人力资源）、修理时间、寿命周期成本等因素制约。

复合材料结构的使用保障问题，随着应用的扩大已于上世纪 80 年代提上了议事日程，并召开了相应的国际会议研讨。

1　使用保障性定义与设计基本原理

1.1　使用保障性定义

结构使用保障性（supportability），从使用者观点，定义为保持一个结构系统在其寿命期内，任何环境条件下，不受附加限制地使用，所需全部要求的综合量度。

根据定义使用保障性表征了一个结构系统的设计特性和计划中的后勤资源（包括人力资源在内）满足结构系统平时使用和战时使用要求的程度。结构系统以其设计使用环境中的利用率和寿命周期成本作为衡量使用保障性满足程度的重要参数。因此，使用保障性应是结构设计的一个组成部分。

1.2　使用保障性设计基本原理

结构使用保障性设计的基本原理是在结构设计过程中，通过减少维修、便于维修和降低维修成本等设计技术来实现提高结构利用率和降低寿命周期成本的目的。

结构使用保障性设计贯穿于结构设计整个过程。现列出各主要设计环节考虑的使用保障性设计问题，以供参考。

1）总体结构布局设计时注意安排好检测维修通道的可达性，仪器设备的易检、易拆卸等，以缩短维修时间，提高出勤复飞率。

2）设计选材既要考虑材料强度、刚度等力学性能，又要考虑材料的相容性和可修理性。优先选择韧性和疲劳性能好的材料，以利提高结构损伤阻抗和损伤容限。尽量减少材料品种，以减少后勤保障资源贮备。

3）结构维修性设计与结构设计（含细节设计）同步进行，以避免损伤修理带来不可预测的新损伤。修理方法应有后勤保障资源支持。

4）设计的结构应充分合理地利用已有的后勤保障资源（含人力资源）。损伤容限应能承受正常使用下，可能出现的常见损伤，以减少维修。同时结构设计应有一定的安全裕度。带有允许损伤结构的安全裕度必须能保证结构正常使用。

5）设计确定的无损检测方式和方法应与损伤形式相一致，对损伤具有可靠的可检性。

6）结构可拆卸件（如门、口盖、整流罩），以及舵面、操纵面等应具有互换性和可更换性，应能在外场条件拆装更换。

2　机体结构使用保障性设计

2.1　机体结构维修性和可靠性设计要素

机体结构保障性设计重要的内容是维修性和可靠性设计。为此，需要建立维修性和可靠性设计要素或设计要求，并应确保这些要素是结构设计，使用中所遇到的。

直升机结构维修工作量分解示意图，如图 14.11-1 所示（仅供参考）。

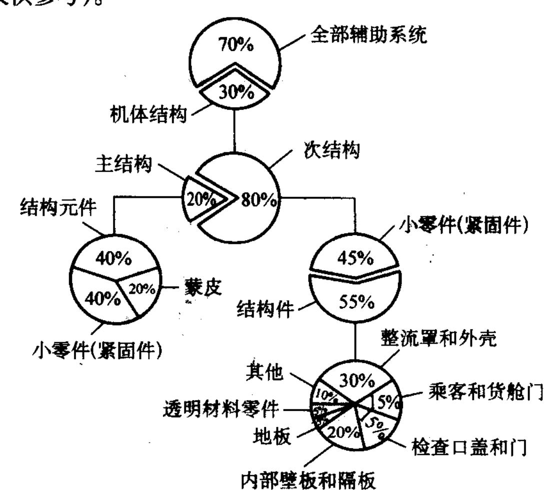


图 14.11-1　直升机结构维修工作量分解示意图

结构维修性和可靠性设计因素主要与设计概念，结构形式、材料、元件连接组装方法、维修方法、可达性、载荷集度和后勤资源有关。

常用结构形式有整体板壳、加筋板壳、夹层结构；表面形状分双曲面、单曲面、平面；制造工艺有共固化成形、二次胶接成形，机械螺栓或铆钉连接组装；结构承载有轻、中、重之分。损伤探测又受可达性和方法限制。而修理技术又受到后勤资源保证限制（特别是外场级修理技术和设备的限制）和成本约束。以上诸方面综合构成了维修性和可靠性设计的设计要素。维修性和可靠性设计中的问题及其解决措施详见有关文献。现给出几个实例，如图 14.11-2～图 14.11-4，以供参考。

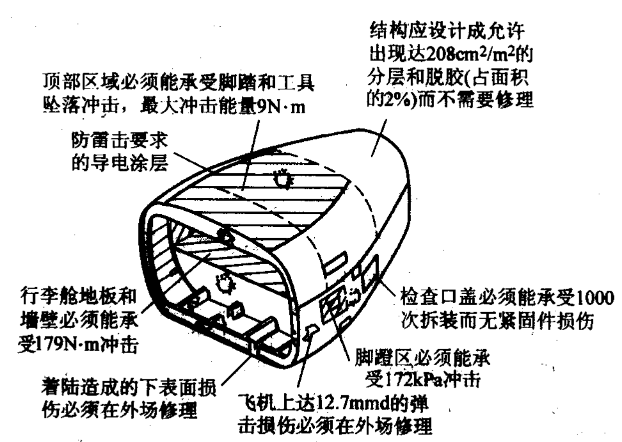


图 14.11-2　机身过渡段维修性和可靠性设计要素示意图

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

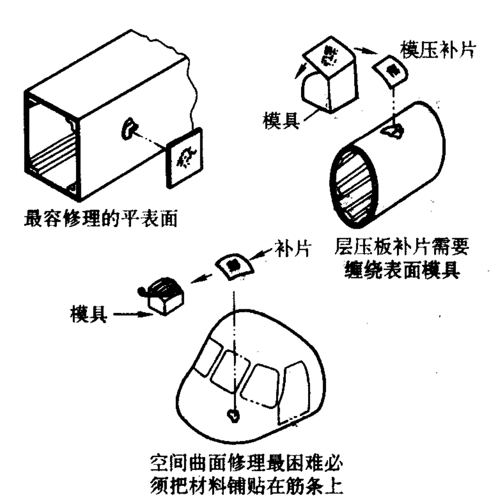


图 14.11-3　不同表面形状修理特点示意图

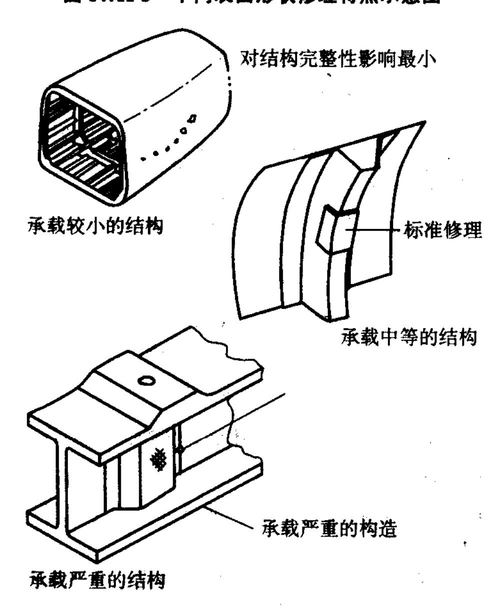


图 14.11-4　不同承载结构修理特点示意图

2.2　机体结构使用保障性设计特点

飞机复合材料机体结构使用保障性设计大致有以下特点：

1）机体结构设计选材以抗冲击韧性和耐湿/热性能好的复合材料，优先选用环氧树脂基复合材料体系；

2）采用抗冲击性能好的泡沫夹芯结构；

3）结构使用保障性设计溶入结构设计，结构修理充分考虑（计及）后勤保障资源的利用并提供所需的文件、数据、图表。保证零件的互换性和备件支持；

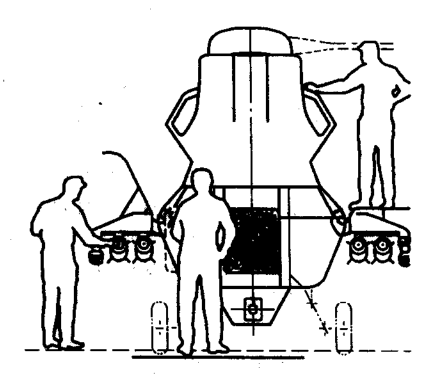
4）结构使用损伤的可检性与外场提供的检测手段相一致。

2.3　机体结构使用保障性设计实例

使用维护方便是科曼奇 RAH-66 侦察攻击直升机的显著特点，充分体现了机体结构按使用保障性设计的要求。

1）机体结构以 7.01 m 长的龙骨盒梁结构为承载主体。蒙皮壁板不作为承载件。所以，有一半的蒙皮面积作为舱门可以开启，需要维修部位的可达性极佳。机头雷达设备舱、发动机舱、武器舱和仪器设备舱均可开敞方便地进行维护。同时，也有利于给直升机加油和装弹。实际上，其航炮和武器舱装弹，以及加油，3 个人在 13 min 内即可完成（作战复飞准备时间 13 min），保证直升机快速出动。

2）武器舱门打开即可作为维修工作平台，如图 14.11-5 所示。



可方便地对机头舱、武器舱和发动机系统进行维护
（武器舱门打开后可作为维护工作平台）

图 14.11-5　RAH-66 武器舱门打开作为维护工作平台示意图

3）机体龙骨盒梁结构采用了耐湿热性能优异的 180℃固化的 8552 环氧；蒙皮选用了韧性优异的 120℃固化的 SP381 环氧，前舱地板采用了高性能的 X-Cor 泡沫夹芯结构。

4）机体结构能承受 3.5 g 的过载，并能承受 7.62 mm、12.7 mm 枪弹和 23 mm 和炮弹的射击，安全余度足够大。

5）能承受 11.6 m/s 的坠机着陆，满足飞行员安全要求。

3　机体结构修理设计

结构修理是结构使用保障的主要内容。改善结构维修性、放宽修理要求、降低维修成本已成为结构设计的重要指标之一。

结构修理包括：结构修理设计、修理方法（含修理设备和工具）、修理材料的供应和储存、修理成本等问题。但结构修理的核心是结构修理设计。结构修理标准、手册的制定，以及修理成本的高低等均取决于结构修理设计。含缺陷/损伤结构承载能力评估、与检测手段（方法）相对应的缺陷/损伤尺度的确定，即接收/拒收标准（允许损伤极限）、修理/不修理标准（修理极限）的确定，以及适用的修理方法和修理程序是结构修理设计的重点。

结构修理与结构材料、设计准则、结构形式、结构承载和功能等诸多因素密切相关。其中，决定性因素是结构所用材料和结构设计准则。

3.1　复合材料结构损伤与修理方法

（1）复合材料结构缺陷/损伤

复合材料结构使用缺陷/损伤大多由外来物冲击或恶劣环境因素造成的，形式多种多样。属于结构修理的缺陷/损伤形式，主要有：

1）表面损伤（含表面保护层损伤）；

2）分层；

3）冲击损伤（含高能量冲击损伤）；

4）蜂窝夹层结构损伤；

5）雷击损伤。

复合材料多种损伤形式，要求相对应的无损检查手段，并结合使用，以确定损伤范围。

1）目视检查法　检查损伤位置、表面损伤面积和损伤程度；

2）敲击法　检查和确定脱胶和分层的宏观范围；

3）超声法　检查和确定脱胶和分层的具体范围，确定内部结构的位置；

4）软X射线法 检查和确定内部结构的损伤程度、潮气进入和污染的程度等。

（2）复合材料缺陷/损伤修理方法

碳纤维复合材料典型结构的修理方法可以分为两类：非补片修理方法和补片修理方法。表14.11-1列出了各种修理方法及其适用范围。随着新胶黏剂和新工艺的发展，修理的工艺过程也会有所变化，表中方法仅供参考。

表14.11-1 复合材料缺陷/损伤修理方法

修理方法		适用范围
非补片修理	树脂注射法	孔隙、小的分层、小的脱胶等
	混合物注射法	小的凹陷、蜂窝面板的损伤、蜂窝芯子的损伤
	热处理法	除湿、干燥，去除蜂窝结构中的潮气
	表面涂层法	密封、恢复表面保护层
	抽钉法	层压板内部的分层
补片修理	外搭接补片胶接法（贴补）	可以修理16层的蒙皮，适用于外场修理
	外搭接补片螺接法（贴补）	可以修理50～100层厚、损伤区直径100 mm的蒙皮，适用于外场修理（临时性修理）
	补片楔形胶接法（挖补）	可以修理16～100层厚、损伤区直径100 mm的蒙皮，不适用于外场修理

（3）复合材料结构修理特点

1）损伤切断的纤维主要靠补片（贴补或挖补）来恢复纤维的连续承载能力。纤维是复合材料承载的主体，损伤切断的纤维，修理不可能将其重新接上。损伤应靠外搭接补片贴补或补片楔形斜削对接挖补，来恢复纤维的连续承载能力。这是复合材料修理与金属修理本质区别的主要之处。

2）补片品种多。补片有金属钛板、铝板、层压板、预浸料板等。

3）补片采用机械连接固定，必须在结构设计规定允许时方可采纳。复合材料对孔应力集中敏感，损伤区周边制孔（一般为$\phi 6$ mm的孔）有时会引起结构承载能力下降或新的损伤。

4）补片固化或二次固化或胶接等工艺需要配套辅助材料和相关修理设备。

5）修理所用树脂、预浸料等修补材料要求一定贮运条件，使用期和贮存期。

6）设计没有考虑修理的部位，决不可轻易维修。

复合材料结构修理实质上是复合材料连接方法的一种实际应用。修理方法选择取决于结构件的类型、要求的接头（连接）效率、以及对结构外表面光滑要求等。同时，修理工艺还受到修理环境影响。一般修理厂或修理基地，修理设备和材料齐全、技术人员水平高，适合大修，完成几乎全部修理工作。外场修理环境比较恶劣，没有材料的冷藏设备，材料只能在常温下储存。没有热压罐，只能靠加热毯加热，真空袋加压，完成固化。由于人员与设备限制，外场只能采用简单的外搭接板（补片）螺接法（用于弹伤临时性修理）与外搭接板（补片）胶接法，一般使用冷固化胶黏剂（适合用复合材料修补金属结构损伤）。

3.2 复合材料结构修理设计原则和可修理损伤

（1）结构修理的一般要求

无论是结构，不分金属结构还是复合材料结构，对结构修理的一般要求：

1）满足结构强度、稳定性要求，即恢复结构的承载能力，在压剪载荷下不失稳；

2）满足结构刚度要求（包括挠度变形，气弹特性和载荷分布及传载路线等）；

3）满足耐久性要求（包括疲劳、腐蚀、环境影响等诸方面）；

4）恢复使用功能（包括燃油系统密封、雷击防护、隐身功能等）；

5）修理增重小；操纵面等动部件满足质量平衡要求；

6）气动外形变化要小，即保证原结构表面光滑完整；

7）修理所用时间要短，以满足使用需要；

8）成本要低。

（2）复合材料结构修理设计一般原则

1）应在结构设计阶段，根据结构的特点和强度、刚度的要求，对结构修理进行区域划分和可达性安排。各区域有不同的允许损伤（种类和程度）、可修理的损伤及相应的修理方法，以及不可修理的损伤（种类和程度）。

2）结构修理工艺方法选择应与修理环境（外场还是内场）修理设施能力相适应。尽量采用低成本的修理方法。统一规划制定修理标准或修理规范。修理材料（包括辅助材料）和修理设备、工具应尽量做到通用化，减少品种。

3）结构设计时规定允许制连接孔的复合材料结构部位，才可采用补片机械连接临时性修理。允许制备6 mm直径连接孔已成为复合材料结构修理设计原则之一。层压板补片铺层一般0°层、±45°层、90°层各占1/3，以提高层压板挤压强度。

4）使用预浸料修理时，尽可能选用与被修理构件相同的修理材料，如碳纤维复合材料修理碳纤维构件；尽可能采用对称铺层；台阶式修理每阶不多于2层铺层，每个台阶长度最小为5 mm，一般取10 mm，表面至少要有一层将所有台阶覆盖，表面覆盖层一般为±45°铺层。

5）修理工艺的加热过程不应引起结构修理部位应力集中或材料性能退化等，一般加热不应超过5次。

6）修理后应恢复原结构的保护系统，如环境保护层、雷击防护、表面绝缘、耐腐蚀等。

（3）复合材料结构的允许损伤极限与损伤修理极限

结构的损伤，根据损伤程度和损伤部位的重要性，从修理角度分为三类：

1）允许的损伤 这类损伤不影响结构使用功能和安全性，可以暂时不修理，但必须在规定的时间内进行永久性修理。

2）可修理的损伤 这类损伤对结构使用功能和安全性有一定的影响，并且会降低寿命，必须立即进行修理。如果一时无法进行永久性修理，则可先进行临时性修理，然后在规定的时间期限内再转换成永久性修理。

3）不可修理的损伤 这类损伤对结构使用功能有较大的影响，并且会明显降低结构安全性和寿命，或损伤修理不经济应更换零件。

结构损伤尺度与结构修理范围关系，见图14.11-6。

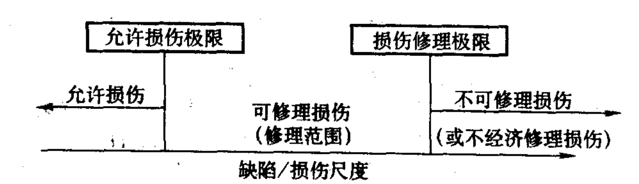


图14.11-6 结构损伤尺度与结构修理范围关系示图

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

复合材料结构的允许损伤极限（损伤包容能力）和损伤修理极限影响因素很多，不同的结构形式、不同的材料体系、不同的飞机类型都有不同的规定，一般是结构自身特有的，主要是由结构的设计应变控制。

1）允许损伤极限——修理与不修理的界限　复合材料结构允许损伤极限（损伤包容能力）与结构的设计应变水平密切相关。目前，限制设计许用应变0.3%～0.4%设计的结构，一般允许损伤面积当量直径小于20 mm的各类损伤；重要件则由设计部门批准。

2）损伤修理极限——可修与不可修的界限　当缺陷和损伤的尺寸超过了一定的量值，结构件修理难于达到修理标准要求或在经济上已不合算，只能报废更换结构件。如波音飞机公司规定缺陷或损伤的范围大于结构件面积的15%时应予报废，不可修。

总之，结构的允许损伤极限与损伤修理极限要具体结构，具体分析，针对性强，不可盲目照搬。

（4）损伤区确定

结构修理首先要确定损伤区范围，在确定部件的损伤范围时，通常遵循以下原则：

1）通常把同一修理区内靠得非常近的两个或两个以上损伤区看作为一个损伤区；

2）如果靠得非常近的两个损伤区跨越两个不同的修理区域，则一般把它们看作为一个损伤区，并且，按照其中要求比较高的修理区域的要求进行处理；

3）如果一个损伤区跨越两个修理区域，则应该按照其中要求比较严格的修理区域的规定进行修理。

至于修理方法的选择则取决于结构修理需求，以及可能提供的修理条件（分析能力、修理经验和修理材料、设备等）。

3.3　结构常见损伤修理

（1）层压结构常见损伤修理

1）表面轻度损伤涂层修理　对于层压结构表面出现的磨损、划痕和压痕等不影响结构承载能力的损伤，可采用表面涂层修理，主要目的是恢复表层的环境保护或防护功能并防止水分渗入。

修理时，损伤部位不需进行去除，但需要烘干排除水分。然后用纯树脂或掺有短纤维的混合物充填。最后，在损伤部位用一层玻璃布/环氧覆盖密封，如图14.11-7所示。

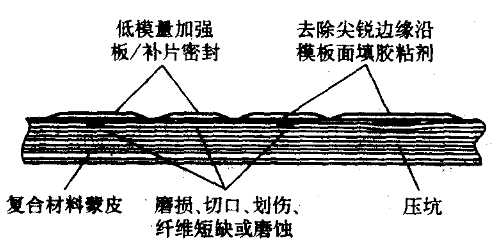


图14.11-7　表面损伤涂层修理示意图

2）因表面划伤、凹坑损伤斜面补片修理　当表面划伤、凹坑等损伤对层合结构件承载能力造成影响时，可采用斜面补片修理，以使结构承载能力得到最大的恢复，并可保持光滑气动表面。

修理方法是将损伤部位仔细加工成一个斜面的坑槽。补片应设计并切割成与斜面坑槽匹配的形状。损伤部位烘干后，可将已固化的补片黏结在坑槽内，见图14.11-8或将未固化补片铺入坑槽后与损伤区共固化。共固化补片一般强度较高。修理时，也可以表面附加粘接一个薄加强板或铺层（厚度应不超过4层）作为密封件。

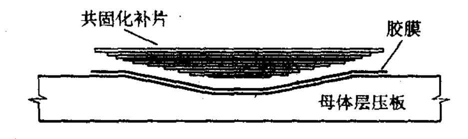


图14.11-8　损伤斜面修理示意图

3）穿透性损伤应急修理　穿透性损伤采用铝板、钛板用螺栓连接应急修理如图14.11-9是军用飞机战伤修理通常采用的方法，一般可以恢复结构的承载能力，但不太可能完全恢复结构强度。需要指出，采用螺栓连接金属板修理，结构设计时应予考虑，不然会引发新的损伤或结构承载能力下降。

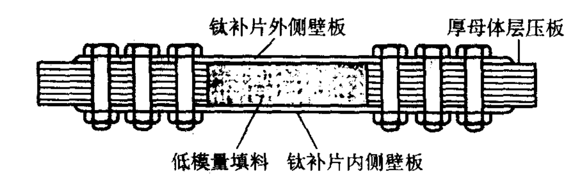


图14.11-9　穿透性损伤应急修理示意图

（2）夹层结构常见损伤修理

夹层结构主要有蜂窝夹层结构和泡沫夹层结构两大类，蜂窝夹层结构承载优于泡沫夹层结构，但修理也困难，因为蜂窝壁薄与面板粘接面积小，若出现面板与蜂窝芯分层修理时必须切除分层区面板，烘干处理，修补蜂窝芯，然后再用补片修好面板，见图14.11-10、图14.11-11。

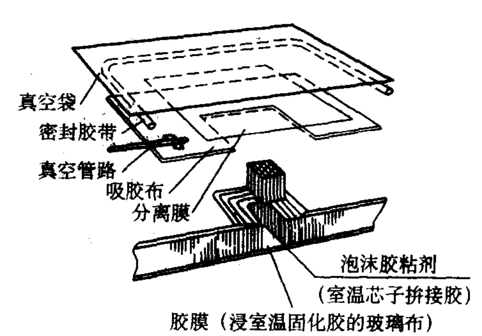


图14.11-10　夹层结构芯材损伤修理示意图

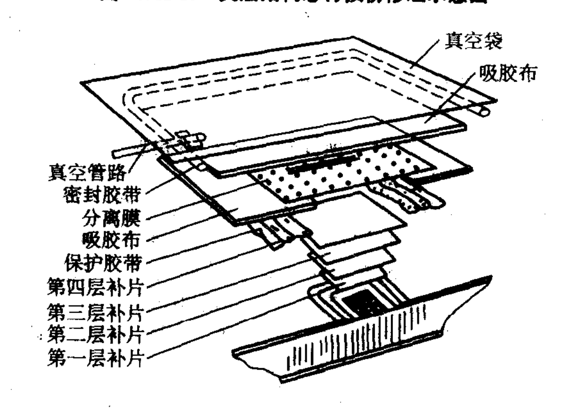


图14.11-11　夹层结构面板损伤修理示意图

（3）结构损伤修理程序

结构损伤修理以补片修理为例，通常按下修理程序：

1）确定损伤部位　通过目视、敲击检测或根据结构性能异常现象，发现并确定损伤部位。

2）评定损伤程度　采用无损检测方法，测定损伤的几何形状和尺寸，以及深度（厚度方向损伤状况）。

3）剩余强度评估　评估分析结构受损伤部位或受损结

构的剩余强度、刚度、损伤容限和寿命等。

4）修理方案设计　根据结构剩余强度分析结果确定恢复结构完整性所需的修理方案。

5）结构修理准备　结构损伤部位的修理、补片粘接面的准备，包括制孔、切削斜面等，以及水分的排除。

6）补片制备　补片的材料和制备工艺应符合其相应的材料工艺标准，以确保补片的性能符合材料标准，优先采用已固化（热压罐法）的补片。若补片现场采用真空袋法固化，其性能会有所下降。

7）补片修理　补片可以采用补片逐层铺贴共固化修理，也可采用补片二次胶接或螺接（铆接）修理。补片共固化或二次胶按工艺质量与粘接面准备、固化温度和固化时间、（固化压力一般为真空袋压力）密切相关，必须严格执行有关工艺规范。

8）修理质量无损检验　修理质量应通过适用的无损检测方法发现修理质量上的缺陷，特别是粘接面胶接缺陷。脱胶可采用敲击或超声等无损检测方法检测。

9）修理文件编制　修理管理和设计认证要求编制修理文件对修理结构完整性和质量平衡效果作出证明。对多处损伤区也必须有部件修理记录。

10）修理监控　结构修理部位材料、工艺和应力状态的复杂性容易引发出现难以预计的异常现象。因此，结构修理部位应定期进行监控。

编写：杨乃宾（北京航空航天大学）

第 12 章　结构可靠性设计与分析

1　概述

1.1　可靠性的定义

GB/T 3187—1994 给出的产品可靠性和可靠度的一般定义如下。

可靠性：产品在规定条件下和规定时间内，完成规定功能的能力。

可靠度：产品在规定条件下和规定时间内，完成规定功能的概率。

显见，可靠度是可靠性的定量表示。由于产品在规定条件下和规定时间内能否完成规定功能是随机事件，因此必须用概率来度量其发生的可能性的大小。GB/T 3187—1994 给出的定义是适用一切产品可靠性的一般定义，因研究的对象和使用条件等的不同，可靠性的具体定义可能有所不同。

结构可靠性研究的内容极其丰富，可大致分为三个方面：可靠性数学，可靠性物理以及可靠性工程。结构可靠性设计只是可靠性工程的一个重要环节，它主要包含了结构可靠性分析、结构可靠性设计和结构可靠性试验三大部分。

1.2　可靠性术语

1）失效概率 $F(t)$　结构的失效概率 $F(t)$ 也称破坏概率，它是结构在时刻 t 之前破坏的概率，即 $F(t)$ 是结构寿命 T 不超过 t 的概率

$$F(t)=P\{T\leqslant t\} \qquad (14.12\text{-}1)$$

结构失效的概率密度函数 $f(t)$ 为

$$f(t)=\frac{\mathrm{d}F(t)}{\mathrm{d}t} \qquad (14.12\text{-}2)$$

2）可靠度 $R(t)$　可靠度 $R(t)$ 也称存活率，表示产品在规定的使用条件下，在规定的时间内，完成规定功能的概率，即

$$R(t)=P\{T>t\} \qquad (14.12\text{-}3)$$

显然，可靠度的对立事件是失效概率 $F(t)$，因此

$$F(t)+R(t)=1 \qquad (14.12\text{-}4)$$

3）失效率 $\lambda(t)$　失效率 $\lambda(t)$ 也称故障率，定义为产品在 t 时刻以前未发生破坏的条件下，在 t 时刻的条件破坏概率密度，即

$$\lambda(t)=\frac{f(t)}{R(t)}=\frac{f(t)}{1-F(t)} \qquad (14.12\text{-}5)$$

1.3　结构可靠性设计

现实世界中几乎所有的变量都是随机变量，而影响飞机结构经济性和安全性的一些主要因素具有明显的随机性，因此应该用随机设计变量替代原来的确定性设计变量，由此形成了可靠性设计的思想。其设计准则为

$$R_S\geqslant R_S^* \qquad (14.12\text{-}6)$$

式中，R_S 为结构体系的可靠度值，它可对应于静强度、动强度、疲劳强度等条件下的结构体系的可靠度值；R_S^* 为结构的可靠性指标。

1.4　复合材料结构可靠性问题的提出

可靠性理论和应用这一学科分支的发展，如同其他学科一样，有着理论上的基础和客观上的需要，理论的形成与发展又以现实的需要作为动力。

先进复合材料已经在航空航天结构中获得了广泛的应用，是航空航天领域最主要的结构材料之一。随着先进复合材料越来越多地用于主承力部件，其结构形式越来越复杂和昂贵，因此如何使复合材料结构既有合适的安全性同时又有良好的经济性这一问题日益成为结构设计的明确要求，并且希望不仅能从定性上分析，而且还能作出定量分析与设计。这一切都加快了复合材料结构可靠性研究的步伐。

在当前复合材料结构的设计方法中，所考虑的主要物理量是按确定量来处理，而忽略它们的随机性，即采用确定性方法。实际上，飞机结构的安全性受到很多因素的影响，其中一些主要影响因素还具有明显的、不可忽视的随机特性。因此，更进一步的设计思想是发展一种能综合考虑各种主要因素的影响及其随机性的设计方法，即结构可靠性设计与分析方法。

零件尺寸、环境因子、材料特性和外载荷都是设计变量，可以用统计模式来表征它们，确定性方法是找出并定义在设计中要满足的一个最严重情况或一个极值，而概率设计方法则在设计中利用统计学特征并试图提供一个期望的可靠度。确定性方法规定一个不确定系数（原称为安全系数）以覆盖未知量而导致保守，传统上不确定系数是 1.5。概率方法依赖于一个变量的统计特征来确定它的大小和频率，统计的数据量影响变量的极值。

用不确定系数来覆盖未知因素已有成功的历史，但这种方法的危险性在于，不确定系数可能太大，或某些情况下却太小。只依据以往的使用经验来选择不确定系数的方法应该受到检验。

在 20 世纪 60 年代已经采用先进复合材料，并已取得了重要的进展。然而某些障碍似乎是不可克服的，特别是材料强度降对高温、吸湿、冲击损伤及内部缺陷或损伤的敏感性。造成材料强度下降的这些因素实际上是变化的，但通常作为确定量来处理并假设在构件的整个寿命期内都一直存在。

当前采用下述的保守准则来控制复合材料构件的设计：

1）最严重载荷 × 不确定系数（1.5）；
2）最严重情况的温度；
3）最严重吸湿；
4）最严重的未检测到的损伤；
5）从保守的统计准则推导出材料许用值。

这些保守的结构准则的综合影响使生产的复合材料构件低效，而用概率方法替代混合保守方法，不仅能使使安全程度定量化，提高产品的效率，并能够使设计者发现风险的根源。

2　影响复合材料结构可靠性的因素

2.1　静强度

通常用材料性能参数与限制载荷（limit load）或极限载荷（ultimate load）相比的方法来评价飞机结构承受使用飞行载荷的能力。一般限制载荷定义为飞机寿命期内预计的最大载荷，限制载荷乘以不确定系数就得到极限载荷。通常根据飞行包线、总重量、载荷因子、环境以及驾驶员的输入来推导限制载荷。在一些情况下，遭遇限制载荷的可能性是非常小的，用施加载荷乘以不确定系数（取为 1.5）来得到极限载荷的方法已为几代工程师们广泛接受。

现在看来，不确定系数实际上与飞机设计中的许多不确定性因素有关，如疲劳、应力分析的不准确性以及材料标准规格与名义值的差异等。从这一角度讲，不确定系数大大促进了可靠性问题的研究，但它的定义却与任何特定的可靠性目的无关。

一般来说，可以将极限内应力与统计上已降低的材料参数（即 B 基准强度）相比较来进行复合材料结构设计。内应力是极限载荷（1.5×DLL）引起的。确定性方法大体上可保证足够的可靠性，而不必与金属结构相同，这是因为复合材料与金属的统计分布和变异性不同（见图 14.12-1）。其结果则是：尽管材料可能有等效的 B 基准强度，但它们的可靠性可能有显著差别，基于可靠性的设计方法需要考虑这种差别。

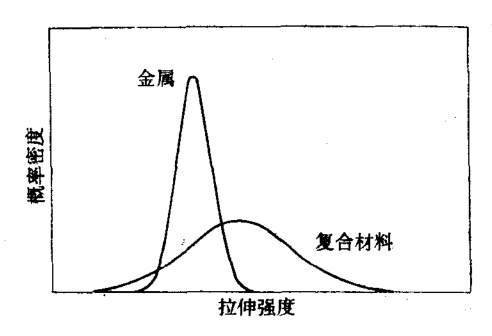


图 14.12-1　金属材料与复合材料性能变异性的比较

2.2　环境影响

影响复合材料结构最重要的环境因素是湿度和温度的联合作用。已经对复合材料的吸湿问题以及因温度及吸湿联合作用而引起的力学性能降低进行了大量的研究。目前所使用的考虑环境影响的方法是确定严酷的曝露环境，而且采用试验方法有选择性地评定环境对材料性能的影响，并且认为在结构寿命期内这些严酷环境将不会改变，强度值的降低与环境的严酷性相一致。

2.3　疲劳

与金属相比较，复合材料有较高的疲劳门槛应力。如果复合材料结构承受的应力较高，一旦超过此门槛值，复合材料就呈现出大于金属材料的疲劳分散性，其可靠性特性可能较低。由于复合材料有较高的门槛应力，所以在复合材料结构设计中疲劳不是限制因素。设计准则如损伤容限已经把复合材料结构中的应力水平限制在较低的值，因此一般情况下，疲劳并不作为一个设计约束来考虑。然而这对于承受高循环疲劳（即 $n>10^7$）的旋翼机动部件则需要考虑。

2.4　损伤容限

复合材料结构在制造或使用期间常常会产生损伤，为了使设计的结构在经受这样的损伤之后仍能安全使用，在实践中一般的做法是限制复合材料结构中的许用应力。具有代表性的做法是，将复合材料结构设计成经得起下述最苛刻的两个条件中的任何一个：极限载荷下任何位置的 6.3 mm 的开孔或者规定尺寸的物体冲击表面时引起的损伤（代表目视勉强可见的冲击损伤威胁）。两个准则都假设在构件的寿命期内存在缺陷。很显然，这些准则降低了复合材料的许用强度。

3　可靠性设计时需要考虑的问题

以下列出了复合材料结构可靠性设计时通常需要考虑的问题。对这些问题的研究将有助于改善结构的可靠性并使得人们能够了解产生低可靠性的原因。

1）选择相容的材料，消除或尽量减小潜在的电化学腐蚀或热膨胀问题。

2）当金属用复合材料衬垫时，允许不同的热膨胀，因为复合材料的热膨胀系数较低。

3）对在很可能发生外来物损伤（FOD）和鸟撞的区域使用薄面板蜂窝夹层壁板时，要仔细审定，因为薄面板对冲击损伤敏感。

4）防护可能遭受雷击的结构。为了消除静电和雷击引起的电流，在所有金属和碳/环氧结构之间必须提供良好的电接触。

5）紧固件：使用钛合金或其他与碳/环氧相容的材料以防止电化学腐蚀。

6）提高检测复合材料结构、特别是蜂窝结构中缺陷的能力，注重检测通道的设计以利于提高可靠性。

7）避免如整体加筋件中皱折和孔隙率这样的异常，能够改善可靠性，因为检测这样的缺陷是受到限制的。

8）在复合材料结构修理期间应格外小心，在补片或修理操作中要避免损伤另外的铺层，因为这可能导致可靠性下降。

9）制造工艺，如固化和机械加工的变化对零件的强度范围有重要影响，因而影响可靠性。

10）应该严密监控供应商提供的预浸料（即验收试验），以保证来料的一致性和符合设计许用值。

4　可靠性评估和设计

4.1　背景

先进复合材料在结构减重、改善结构维修性、耐久性和可靠性等方面已经发挥了相当大的作用，但还存在着限制其成功应用的许多性能因素。迄今为止在飞机工业中，复合材料设计和对其独特性能的处理还在沿用传统金属材料的方法，该方法本质上具有确定性特征。概率方法则是一种不同于传统方法、可作为设计工具或更保守的风险分析方法使用的技术。采用这种方法能够揭示传统方法不可能得到的技术信息。

概率方法是一种必须经过仔细研究发展后才可应用的技术。它是一项易于可控的技术，可以用来对确定性设计进行评估，也可以对确定性设计建立一个符合真实情况的准则，或者可以作为一个优先选用的设计方法来使用。如果作为一个优先选用的设计方法，概率方法利用一个可靠性目标来代替不确定系数。

图 14.12-2 给出了概率设计的完整过程。该方法首先定义框图内各工序间的函数关系，然后建立它们之间的相互关系，并互相关联形成一个完整过程。当一个工序内某因素发生变化时，该方法能够确定这一变化对其他因素的影响，最终的结果反映在对失效概率的影响上。

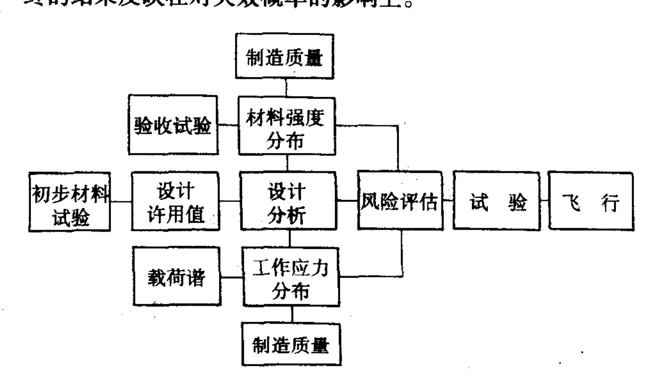


图 14.12-2　完整的概率过程

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

图 14.12-3 是概率设计模型的流程图。该模型由四个主要的工作过程组成，即设计过程、材料生产、制造和飞行。设计过程根据飞行谱给出结构的工作应力分布；其余三个工作过程则通过对表征来料强度、制造缺陷和飞行因素的随机变化的随机变量进行蒙特卡罗模拟，来确定材料强度的分布。当应力超过强度时，可能发生失效，用应力和强度概率密度函数的双重积分来确定“应力超过强度”的概率。

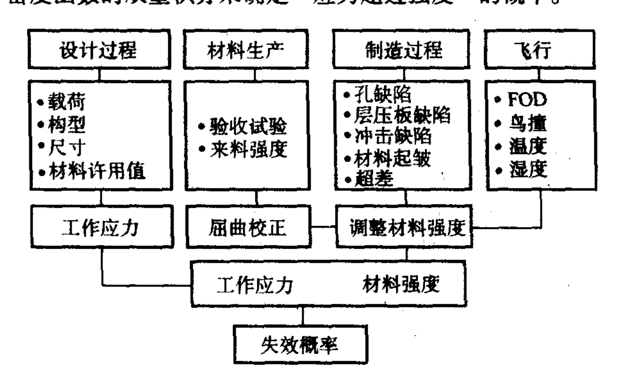


图 14.12-3 概率设计

4.2 概率设计方法

如下所述，概率设计基础的数学理论是既考虑材料强度又考虑工作应力的概率分布。由于失效是一个局部现象，因此将一个部件划分为 N 个节点来代表可能发生失效的所有局部，一般假设在所有节点概率分布是相同的，在第六步则假设节点的材料强度是相互独立的。下面给出设计步骤：

1）确定许用失效率；

2）确定可能失效的节点数；

3）确定载荷的概率分布

$$P(X_X < x_s) = f(x_s) \tag{14.12-7}$$

4）确定工作应力概率密度函数 $f(x_s)$；

5）确定强度概率分布

$$P(Y_M < y_m) = F(y_m) \tag{14.12-8}$$

6）计算失效概率

$$P_f = \int_X f_s(Z)[1 - F_M(X)^N]\mathrm{d}X \tag{14.12-9}$$

下面给出另一个可供选择的概率设计方法，该方法的主要内容是：

1）在复合材料结构的所有级别上识别全部可能的不确定变量，包括组分级别的变量、制造过程和装配中所有阶段的变量以及施加的载荷。

2）对每一变量赋予一个概率分布函数。

3）通过一个解析器产生全部随机变量，该解析器由细观和宏观复合材料力学和层压板理论、结构力学和概率理论组成。

从解析器输出中提取有用的信息，并对照定义的概率设计准则进行检查。

NASA 刘易斯中心开发的复合材料结构概率评估计算机集成软件 IPACS 综合了复合材料结构概率设计的上述内容，图 14.12-4 是该计算机软件的流程图。

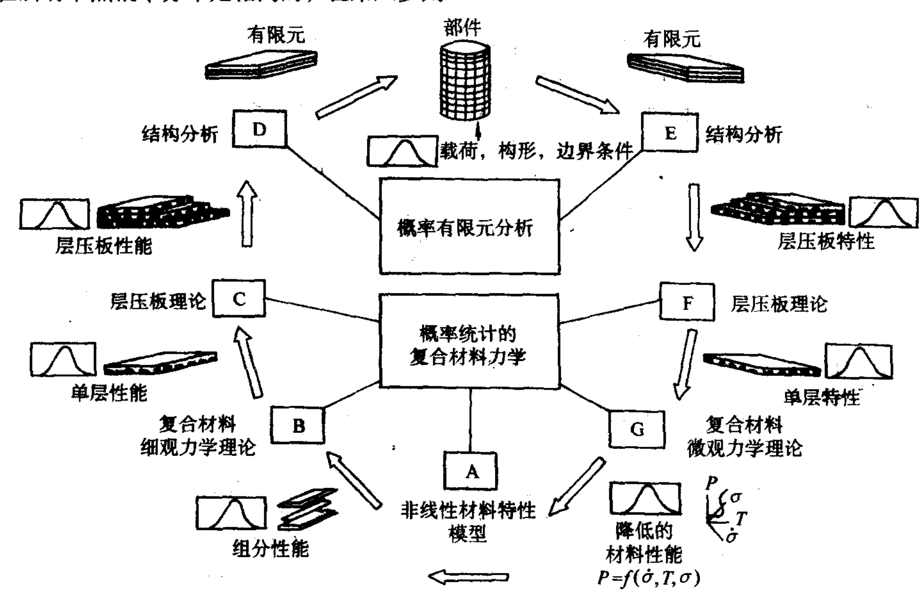


图 14.12-4 计算机软件 IPACS 流程图

4.3 概率设计方法数据要求

为了进行概率设计，必须用随机变量来表征下述参数：

1）材料的力学性能；

2）产品寿命期内预期的外载荷；

3）制造工艺及其对材料强度的影响；

4）环境对强度的影响；

5）使用期间的环境历程；

6）缺陷和/或损伤位置、严重程度、发生的概率及其对强度的影响；

7）预测的精确度。

复合材料来料的质量对于最终的产品质量来说是决定性的因素，为了保证来料符合规范，必须确定试验方法和测量值界限以便充分辨别低等级材料和期望的材料。生产商和用户必须一致同意这些准则，每一方都想使自己的风险最小，生产商的风险是报废“好材料”的概率，用户的风险是接受“低等级材料”的概率。

5 复合材料结构累积冲击损伤容限可靠性设计方法

当前军用和民用飞机的结构设计除满足强度和刚度要求外，已广泛采用耐久性/损伤容限设计思想。其中，损伤容限设计思想是在“破损安全”概念的基础上演变而来的，主要基于如下考虑，即结构带损伤使用是难以避免的事情。损

伤容限设计思想要求含损伤结构在损伤被检出之前要保持足够的剩余强度。损伤容限设计是依靠结构对损伤容忍能力和规定的无损检测的有效性来保证安全。在目前的损伤容限设计方法中，所考虑的主要物理量是按确定量来处理的而忽略了它们的随机性，即确定性方法。下面介绍一种考虑冲击事件随机性的设计方法，即复合材料结构的冲击损伤容限可靠性设计方法。

在本方法中，不仅将工作应力和许用强度视作随机变量，而且将冲击能量也视为一种随机变量，故称之为累积损伤容限可靠性分析方法。该方法可以进行如下两方面的分析，其一是计算在给定载荷与冲击威胁下结构的可靠度，其二是评估在给定载荷和规定的可靠度下结构的许用冲击威胁水平。

5.1　方法的原理

采用可靠性理论中的干涉模型并考虑冲击威胁分布来求解复合材料结构元件的可靠度。

(1) 干涉模型

干涉模型也称为应力 - 强度模型，或载荷 - 强度模型。结构失效与否，决定于结构（或载荷）和材料（或结构）强度之间的关系。载荷用 L 表示，强度用 S 表示。$f_L(x)$，$f_S(x)$分别表示载荷和强度的概率密度函数。图 14.12-5 中阴影部分表示干涉区，此区域为结构可能的破坏区，但破坏概率或失效概率 P_f 并不等于干涉面积。

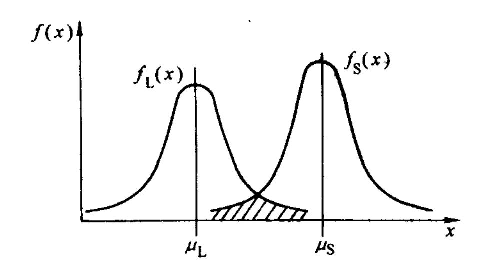


图 14.12-5　破坏概率 P_f 和 $f_L(x)$，$f_S(x)$ 之间的关系

P_f 定义为

$$P_f = P(S < L) = P(S - L < 0) \qquad (14.12\text{-}10)$$

将强度和载荷的干涉区放大，如图 14.12-6 所示，横坐标 x 代表应力参数，在微元 dx 内的载荷概率为

$$P\left(x_0 - \frac{dx}{2} \leqslant x \leqslant x_0 + \frac{dx}{2}\right) = f_L(x_0)dx \qquad (14.12\text{-}11)$$

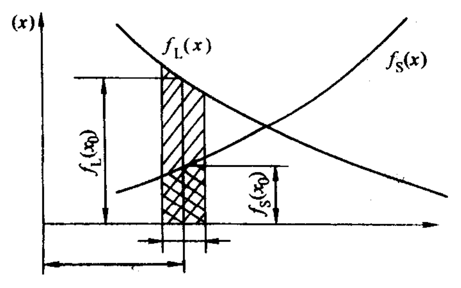


图 14.12-6　强度和载荷干涉区的放大图

强度大于 x_0 的概率为

$$P(S > x_0) = \int_{x_0}^{\infty} f_s(x)dx \qquad (14.12\text{-}12)$$

若载荷在 dx 内的概率和强度大于 x_0 的概率同时成立且相互独立，则它们同时发生的概率为

$$f_L(x_0)dx \cdot \left[\int_{x_0}^{\infty} f_S(x)dx\right]$$

上式对任意 x 都应成立。根据定义，结构的可靠度是强度大于载荷的概率，可靠度 R 的表达式为

$$R = \int_{-\infty}^{\infty} f_L(x)\left[\int_{x}^{\infty} f_S(t)dt\right]dx \qquad (14.12\text{-}13)$$

另外，从推导结构的破坏概率出发，可给出结构可靠度的另一种表示形式。

$$R = 1 - P_f = 1 - \int_{-\infty}^{\infty} f_L(x)\left[\int_{-\infty}^{x} f_S(t)dt\right]dx \qquad (14.12\text{-}14)$$

(2) 考虑冲击威胁分布的复合材料结构损伤容限可靠度分析方法

在上节干涉模型中，将强度和工作应力视为随机变量，直接用于飞机复合材料飞机结构损伤容限可靠性分析时，具有很大的局限性，这是因为没有考虑到对于复合材料飞机结构而言非常重要的一个物理量——冲击能量的随机性。对于长期使用的飞机复合材料结构，特别是民机中的复合材料结构，在其服役过程中可能遭受到各种不同能量值的外来物冲击。虽然每一次具体冲击的能量都是确定量，但各次冲击的能量值却是随机的。基于这一客观事实，采用遵循某种分布规律的冲击威胁对冲击能量的随机性加以描述和分类。

根据式（14.12-13）或式（14.12-14）可以计算出复合材料元件在某一给定的限制载荷作用时，某类冲击威胁分布中各个不同冲击能量值 E_i 下的可靠度 R_i（$i=1, 2, 3, \ldots$）。这样，一定冲击能量 E_i 对应元件的一定的可靠度 R_i，即可靠度与冲击能量值相关。由于冲击能量为随机变量，因此元件的可靠度 R_i 也是随机变量。设在某一给定的限制载荷作用下，对应于元件可靠度 R_i 的冲击能量 E_i，在某确定的冲击威胁水平下发生的概率为 $P(E_i)$，显然，在此威胁下元件可靠度 R_i 的出现概率也应为 $P(E_i)$，那么，元件在某一给定的载荷下，对应某类冲击威胁分布时的累积损伤容限可靠度 $\overline{R}$ 为

$$\overline{R} = \int_0^{\infty} RP(E)dE = \sum_{i=1}^{n}[R_i \cdot P(E_i)] \qquad (14.12\text{-}15)$$

5.2　主要随机变量及其数据分布

方法所涉及的主要随机变量有如下三个：

1) 工作应力，即结构在限制载荷作用下各元件中产生的应力，用工作应变 ε_L 来表征之。

2) 许用应力，它反映了结构的承载能力，对于遭受冲击的复合材料结构而言，许用应力即为冲击后压缩剩余强度，用冲击后压缩剩余强度所对应的应变（许用应变）ε_S 来表征之。

3) 冲击威胁，模拟结构在长期使用过程中可能遭受到各种不同能量水平的随机冲击情况。

(1) 工作应变及其数据分布

结构的外载荷作用以元件工作应变的形式给出。元件工作应变与结构所受的外载荷、结构组成以及各元件的尺寸有关。由于结构外载荷是随机变量，而结构各元件的尺寸、位置和材料性能都具有一定的随机性，故元件的工作应变也为一随机变量。

通过已有的试验及理论分析并根据长期的工程实践经验，一般假设元件的工作应变服从正态分布。正态分布的概率密度函数为

$$f_L(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \qquad (14.12\text{-}16)$$

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

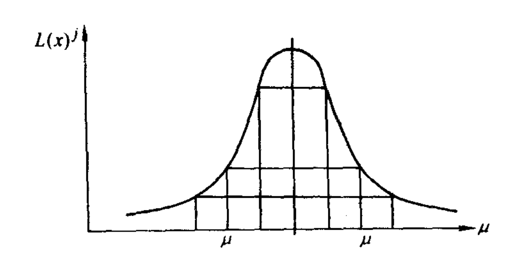


图 14.12-7 正态分布示意图

式中，参数 μ 和 σ 分别为随机变量 x 的均值和标准差。$f_L(x)$ 的分布情形如图 14.12-7 所示，可见正态分布是关于 $x=\mu$ 对称的，且当 $x=\mu$ 时，$f_L(x)$ 取得最大值 $f_L(\mu)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}$。由此引入后面将要涉及到的 Weibull 分布中所讨论的众数值的概念。正态分布参数 μ 即随机变量 x 的均值（数学期望）就是其众数值，而参数 σ 作为随机变量 x 的标准差则表达了 x 的取值与均值 μ 的偏离程度，也即衡量正态分布的分散程度。σ 越大，则随机变量 x 的分散程度越大。在可靠性研究中，对于不同的均值 μ 而言，其标准差 σ 是不同的，通常采用差异系数 υ 来反映这一事实。差异系数 υ 定义为

$$\upsilon=\frac{\sigma}{\mu} \tag{14.12-17}$$

相对一定的结构，该数通常可取为一个常值。对于金属材料而言，工作应变的差异系数 υ 取值在 0.03～0.05 之间，而复合材料结构由于材料性能的分散性大，故工作应变的差异系数 υ 一般取值在 0.08～0.12 之间。

在常规的强度计算中，工作应力（应变）都是对应于极限载荷（ultimate load）的。但在结构可靠性分析时，由于已舍弃不确定系数这一概念，故工作应力（应变）对应于限制载荷（limit load）。由结构应力应变分析所得的理论值作为工作应变的均值。

（2）冲击后剩余压缩强度及其数据分布

由于低能冲击损伤引起的层压板压缩强度的降低远大于拉伸强度的降低，所以可靠性分析主要是针对受损层压板的压缩受载情况。采用冲击后压缩剩余强度所对应的应变来表征复合材料元件的承载能力。

实验数据表明，冲击后压缩破坏应变值符合 Weibull 分布。拟合的 Weibull 分布结果表明其形状参数 α 在 8.2～22.9 之间，形状参数 α 与冲击能量二者之间无规律性可循，没有必然的联系。为了便于结合试验或分析计算所得到的压缩剩余强度数据，没有采用常用的比例参数 β 和形状参数 α，而是用频率最高的强度众数值 X_m 和形状参数 α 来描述 Weibull 分布。

以双参数 α，β 给出的 Weibull 分布的概率密度函数为

$$f_s(x,\alpha,\beta)=\frac{\alpha}{\beta}\left(\frac{x}{\beta}\right)^{\alpha-1}\mathrm{e}^{-(x/\beta)^{\alpha}} \tag{14.12-18}$$

通过简单的数学推导可知，Weibull 分布的众数值 X_m 和形状参数 α 及比例参数 β 的相互关系为

$$X_m=\left(\frac{\alpha-1}{\alpha}\right)^{1/\alpha}\beta \tag{14.12-19}$$

则由 X_m 和 α 表示的比例参数 β 为

$$\beta=\frac{X_m}{\left(\frac{\alpha-1}{\alpha}\right)^{1/\alpha}} \tag{14.12-20}$$

将式（14.12-20）代入式（14.12-18），即可得到以众数值 X_m 和形状参数 α 表示的 Weibull 分布

$$f_s(x,\alpha,X_m)=\frac{\alpha}{X_m}\left(\frac{x}{X_m}\right)^{\alpha-1}\left(\frac{\alpha-1}{\alpha}\right)\mathrm{e}^{\left[-\left(\frac{x}{X_m}\right)^{\alpha}\frac{\alpha-1}{\alpha}\right]} \tag{14.12-21}$$

为了分析形状参数 α 对 Weibull 分布的影响，研究了不同众数值 X_m 和不同形状参数 α 对 Weibull 分布的影响，如图 14.12-8a）、b）、c）所示。通过对比可以得到以下结论：当众数值 X_m 一定时，随着形状参数 α 的增大，数据的分散性变小；当形状参数 α 一定时，随着众数值 X_m 的增大，数据的分散性变大，也就是说 Weibull 分布体现了材料强度在较大值时的分散性也较大这一现象。文献中所给的复合材料静强度数据为 Weibull 分布时的形状参数 α 的取值在 10.0～20.0 之间，出现最多的数值是 20.0，结合上述文献的研究结果，并考虑到复合材料性能的分散性较大，尤其是冲击后压缩问题，在分析时可将冲击后压缩剩余强度的分析值作为 Weibull 分布的众数值 X_m，而形状参数 α 取值为 12.0。

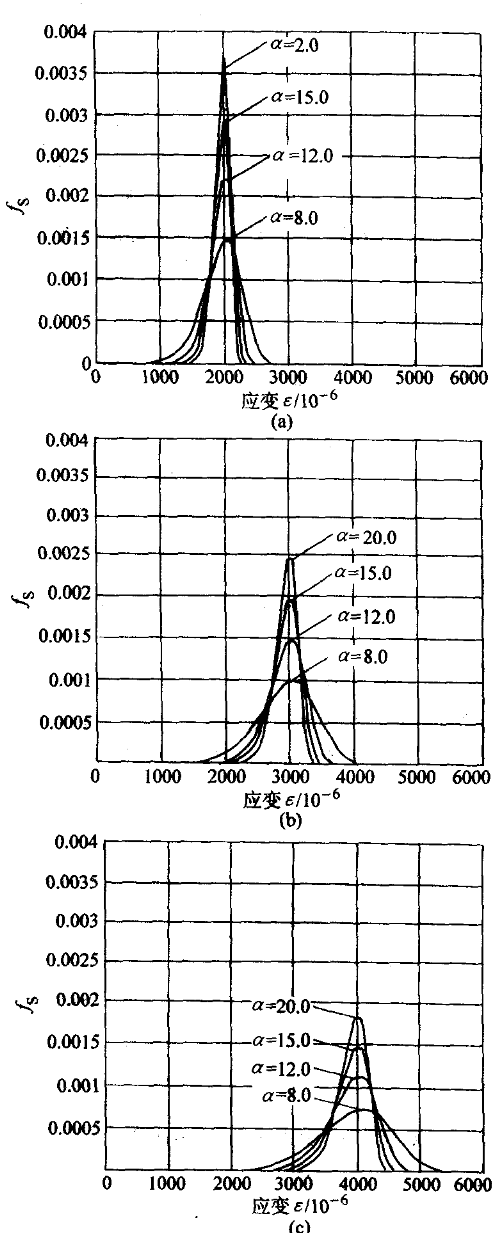


图 14.12-8 形状参数 α 对 Weibull 分布的影响

（a）$X_m=2\,000\times10^{-6}$；（b）$X_m=3\,000\times10^{-6}$；（c）$X_m=4\,000\times10^{-6}$

(3) 冲击威胁及其数据分布

要确定冲击威胁的数据分布是比较困难的，必须建立在大量现场调查数据的基础上。

在复合材料结构先进验证方法的研究初期，由于缺乏有关现役飞机复合材料结构所遭遇的冲击威胁的详细数据，因此，对飞机复合材料结构可能遭遇的冲击威胁情况作了探索性的研究。很显然，冲击威胁分布取决于结构所处的位置及其构型。为了建立符合实际的冲击损伤要求，应对结构分区和归类。不同的结构区域将遭受不同的冲击威胁情况。文献基于当时所能得到的数据，将冲击情况暂定为高、中、低三种冲击威胁水平。以下就冲击威胁水平，也即不同冲击能量的概率分布情况进行讨论。

为了将冲击威胁不同水平数量化，假定结构所处的一定冲击威胁服从于以冲击能量为随机变量的双参数 Weibull 分布。为了便于分析比较，冲击威胁分布没有采用比例参数 β 和形状参数 α，而以两个特征冲击能量来表征。这两个冲击能量特征值一个是发生概率最高的能量水平 X_m（即冲击能量众数值），另一个是发生概率很低但具有较高值的能量水平 X_P。经简单的数学推导，这两个能量水平同 Weibull 分布的比例参数 β 和形状参数 α 的相互关系为

$$X_m=\left(\frac{\alpha-1}{\alpha}\right)^{1/\alpha}\beta \tag{14.12-22}$$

$$X_P=\beta\left(-\ln P\right)^{1/\alpha} \tag{14.12-23}$$

式中，P 是对应于能量水平 X_P 的累积概率（$X>X_P$）。合并式（14.12-22）和式（14.12-23），得到

$$\frac{X_m}{X_P}=\left(\frac{\alpha-1}{-\alpha\ln P}\right)^{1/\alpha} \tag{14.12-24}$$

若已知 X_m、X_P 及 X_P 对应的累积概率 P，则通过迭代运算可由式（14.12-24）求得 α，并进一步由式（14.12-23）求得 β，由此确定一定冲击威胁的 Weibull 分布。在实际研究中，通常能确定结构部位所受的冲击能量的众数值 X_m，而冲击能量截止值水平高且出现机率小，故将其作为 X_P。

高、中、低三种冲击威胁情形的规定见表 14.12-1。高威胁冲击是对结构所遭遇到的冲击的一种非常保守的估计，而低威胁冲击较为接近实际情况。该表同时也给出了根据上述方法确定的对应于这些冲击威胁水平的 Weibull 分布的比例参数 β 和形状参数 α，具体的 Weibull 分布情形绘制在图 14.12-9 中。图 14.12-10 是三种冲击威胁情形的累计概率。此外，在表 14.12-1、图 14.12-9 和图 14.12-10 中，还给出了一种实测的冲击威胁—— MCAir（麦道飞机公司）冲击威胁分布，说明如下。

表 14.12-1　不同冲击威胁水平的规定与比较

项　　目	高威胁	中等威胁	低威胁	MCAir 数据拟合
能量众数值 X_m/1.36 J	15	6	4	1
X_P/1.36 J	100	100	100	35
P（$X>X_P$）	0.1	0.01	0.000 1	0.000 05
α	1.264	1.192	1.221	1.177
β	57.7	27.8	16.2	4.992

在 Northrop/MCAir 的合作研究中，MCAir 为了将飞机结构所受的冲击威胁数量化，进行了服役期内飞机结构冲击损伤区的现场测量，共收集了四种不同现役飞机（F-4，F-111，A-10，F/A-18）的 1600 多个压痕深度数据。这些数据均是针对金属飞机结构调查得到的。为了将这些数据用于复合材料结构，需要建立用冲击能量表示的冲击威胁分布。首先由金属材料的冲击试验获得冲击能量随凹坑深度的变化规律，根据这一规律，可建立冲击能量的超越数曲线（频率曲线），然后将超越数曲线转换成概率分布曲线。所得到的 Weibull 分布的参数为：$X_m=1.36$ J，$X_P=35\times1.36$ J，对应的 P 值为 0.000 5。比较表 14.12-1 中的数据，可以看出，低能量高威胁水平的冲击 Weibull 分布的能量众数值和其假设的 136 J 以上冲击发生的可能性均远大于 MCAir 实际测量结果，因此这种威胁是对结构可能遭受的冲击的一种十分保守的估计。虽然如此，但是这种估计对于经常使用较重工具维护的结构区域还是需要的。由表 14.12-1、图 14.12-9 和图 14.12-10 可知，所假设的三种冲击威胁水平同 MCAir 实际测量数据相比而言均相当保守。

参照 1998 年颁布的 JSSG-2006“美国国防部联合使用规范指南”的有关规定，建议采用的低能量范围为 0～136 J。

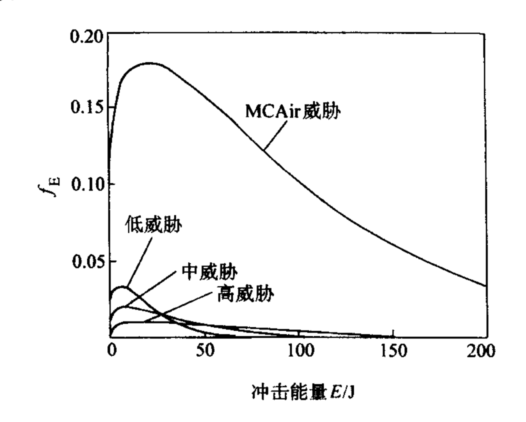


图 14.12-9　冲击威胁分布

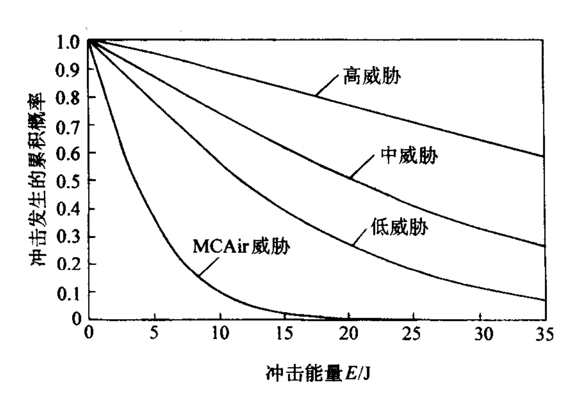


图 14.12-10　四种冲击威胁情形的累计概率

5.3　计算情况和求解步骤

本节将针对各种可靠度计算情况以图解的方式介绍它们的求解步骤。

1）计算在给定工作应变和给定冲击能量值作用下的可靠度 R（图 14.12-11）。

2）求解在给定工作应变下可靠度 R 与冲击能量 E 之间的关系曲线（图 14.12-12）。

3）计算在给定工作应变和给定冲击威胁作用下的累积损伤容限可靠度 $\overline{R}$（图 14.12-13）。

4）求解在给定冲击威胁作用下工作应变与累积损伤容限可靠度间的关系曲线。

给定一系列工作应变，重复 3）的计算过程，即可求得工作应变与 $\overline{R}$ 间的关系曲线，如图 14.12-14 所示。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

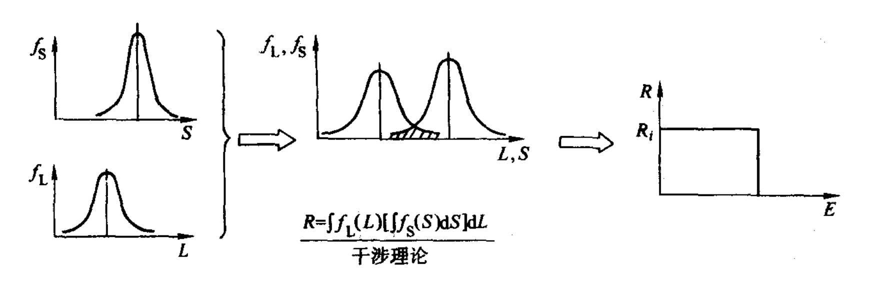


图 14.12-11　采用干涉法的可靠度计算

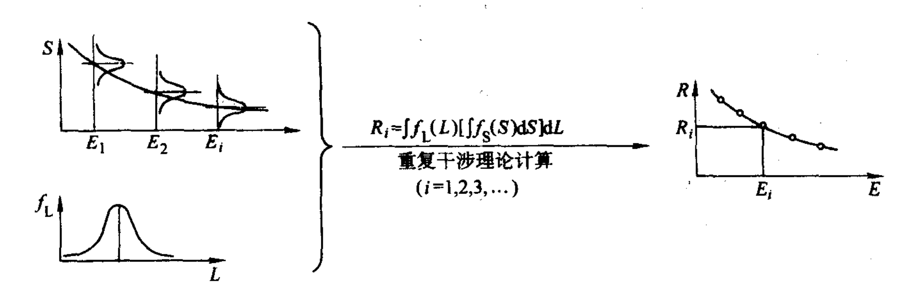


图 14.12-12　可靠度 R 与冲击能量 E 之间的关系曲线

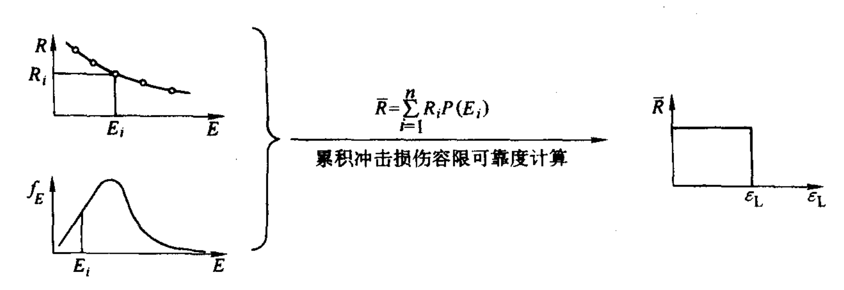


图 14.12-13　某类冲击威胁作用下的累积损伤容限可靠度 $\bar{R}$

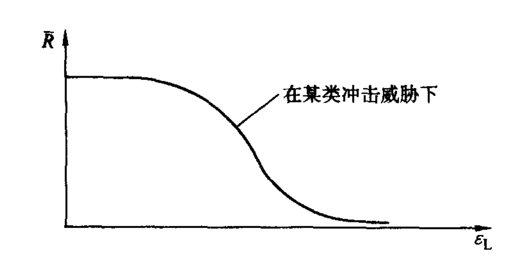


图 14.12-14　工作应变与累积损伤容限可靠度间的关系曲线

6　小结

概率设计的目的是使可靠性成为复合材料结构准则的基础，目前它并不能替代大多数结构力学的功能。概率设计对于目前的复合材料设计方法来说是一个强有力的补充和可供选择的方法，它要求在工程变量统计数据的概率和表征等方面发展成熟的技术。由于更多的人逐渐意识到概率设计的存在及它的好处，概率设计正处于发展的势头。

由于要求更精确、更成熟的设计，概率设计方法的要求将被广泛接受，概率设计的引入，尽管相当大胆，但可以提供采用传统技术达不到的重大的效果。

编写：陈普会（南京航空航天大学）

参考文献

1 美国国防部．MIL－HDBK－17F. Composite Material Handbook. Vol.3 Polymer Matrix Composites Materials Usage, Design, and Analysis. 2002

2 Kan H P, Whitehead R S and Kauts E, Damage Tolerance Certification Methodology for Composite Structures, N92-32579

3 白罡．复合材料层压板在冲击威胁下的可靠性评估，西北工业大学硕士学位论文，1997

4 马祖康，羊玲．复合材料层压结构的累积损伤容限可靠性分析方法．民用飞机设计与研究，1998 (3)

5 陈普会，沈真．复合材料结构累积冲击损伤容限可靠性分析，中国飞机强度研究所技术报告，623S-200101-34，2001.1

6 陈普会，沈真．复合材料层压板冲击后压缩剩余强度的统计分析与可靠性评估．航空学报 Vol.25 (6). 2004.12

7 童明波，陈普会，沈真．国产复合材料冲击损伤容限可靠性分析．复合材料学报 Vol.21 (6). 2004.12

8 美国国防部 .JSSG-2006. Joint Service Specification Guide—Aircraft Structures. 1998

9 周履，范赋群．复合材料力学．北京：高等教育出版社，1991

10 杨乃宾，章怡宁．复合材料飞机结构设计．北京：航空工业出版社，2002.5

11 蒋咏秋，陆逢升，顾志健．复合材料力学．西安：西安交通大学出版社，1990

12 陈绍杰主编．复合材料设计手册．北京：航空工业出版社，1990

13 沈真主编．复合材料结构设计手册．北京：航空工业出版社，2001

14 童贤鑫主编．复合材料结构稳定性分析指南．北京：航空工业出版社，2002

15 朱菊芬，汪海．复合材料加筋板壳结构的后屈曲强度及破坏分析程序系统（COMPOSS）．计算结构力学及其应用，1996.13 (4)

16 陈绍杰，陈祥宝．聚合物基复合材料手册．北京：化学工业出版社，2004

17 沈真主编．复合材料飞机结构耐久性/损伤容限设计指南．北京：航空工业出版社，1995

18 霍斯金 BC，贝克 AA，沈真．飞机结构用复合材料（译著改为《复合材料原理及其应用》）仇仲翼译．北京：科学出版社，1992.

19 陶梅贞主编．飞机结构综合设计．西安：西北工业大学出版社，2001

20 谢鸣九主编．复合材料连接手册．北京：航空工业出版社，1995

21 欧洲航天局．空间结构用复合材料设计手册．北京：航空工业出版社，1992

22 Niu M C Y. Composite Aircraft Structures. CINMILIT PRESS Ltd: Hong Kong. 1992

23 Tang X D, Shen Z, Chen P H, Gaedke M. A Methdology for Residual Strength of Damaged Laminated Composites, AIAA Paper 97-1220. 1997.

24 陈普会．复合材料层压板及加筋板的损伤容限分析．南京航空航天大学博士学位论文 .1999

25 Chen P H, Shen Z, Wang J Y. Damage Tolerance Analysis of Cracked Stiffened Composite Panels. Journal of Composite Materials, 2001, 35 (20)

26 Chen P H, Shen Z, Wang J Y. Impact Damage Tolerance Analysis of Stiffened Composite Panels. Journal of Composite Materials, 35 (20). 2001

27 Chen P H, Shen Z, Wang J Y. Prediction of the Strength of Notched Composite Laminates," Composite Science and Technology, 61 (10). 2001

28 Chen P H, Shen Z, Wang J Y. A New Method for Compression After Impact Strength Prediction of Composite Laminates. Journal of Composite Materials 36 (5). 2002

29 刘峰，柴亚南，沈真等．复合材料损伤容限分析软件 CDTAC1.0 版简介．计算力学学报，18 (2). 2001. 5

30 沈真，张子龙，王进，杨胜春，叶林．复合材料损伤阻抗和损伤容限的性能表征．复合材料学报，2004，26 (6)

31 Cinquin J. Correlation between wet ageing, humidity absorption and properties on composite materials besed on different resins family. N94-29462, France, 1994

32 Llanos A. S. Environmental conditions for certification testing of helicopter advaced composite main rotor components. 48th Annual forum Proceedings of the American Helicopter Society. Part2, 1992

33 Underwood J. H. Degradation and failure modes of carbon/bismaleimide laminates subjected to a tropical exposure. AD-A256328. August 1992

34 Brinson L. C. Effects of physical aging on long-term creep of polymers and polymer matrix composites. NASA TM-109081. Februry 1994

35 李野．湿热谱老化对复合材料层板强度的影响．见世纪之交复合材料的现状与发展，全国第十届复合材料学术会议文集．长沙：湖南科学技术出版社，1998.143～146

第15篇

复合材料性能试验、表征与质量控制

主　编　张佐光　张子龙
编　写　张佐光　张子龙
　　　　沈　真　何双起
助　理　李玉彬　王明超
审　稿　中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

复合材料性能试验、表征与质量控制是先进复合材料研究、开发和使用过程中的三个极其重要的问题，也一直是材料研究者、结构设计师和产品用户共同关心的问题。性能试验是基础，表征评价是根本，质量控制是关键。要使先进复合材料得以广泛应用，特别是在尖端技术领域扩大应用，就必须提高复合材料性能的稳定性，提高复合材料结构设计的合理性和提高复合材料评价技术的科学性。要实现这一点，就要对先进复合材料的性能试验、表征评价与质量控制进行研究。

众所周知，由于复合材料是由两种或两种以上的材料通过物理或化学的方法复合而成一个复杂的多相体系，它既是一种材料，又是一种结构，表现出组分材料的多样性、材料-结构成形的同步性和材料结构的多层次性。因此给复合材料性能试验、表征评价和质量控制带来了更大的难度，也给复合材料的性能表征与质量控制提出了更高的要求。

从材料与工艺的角度来看，性能的稳定性是影响先进复合材料质量的最主要因素，然而，目前影响复合材料性能稳定性的主要原因有以下几个方面。

1）材料特性知识的缺乏　对复合材料许多特性，目前仍然没有完整的理论系统能合理地给予解释和预测，因为许多情况还是依靠试验摸索的经验型方式。由于缺乏对复合材料特性的系统了解，以至很难从理论上对其稳定性给出准确的评价。

2）组分材料性能的分散　组分材料性能的不均一会导致复合材料性能的分散。复合材料由于其本身“复合”的特征，其性能不仅与组分材料有关，而且在很大程度上还依赖于各组分材料的复合情况。

3）制备工艺的不稳定性　由于对复合材料制备过程中的物理与化学作用机制及其规律没有充分的认识与掌握，导致工艺重复性差，性能分散性加大。

4）试验方法的不完善　复合材料作为一类新材料，目前某些性能仍没有合适的方法、标准来检测或判定。在已建立的方法标准中，试件的性能还很难反映复合材料实际构件的性能。通过标准化的无损检测来客观地评价复合材料的稳定性，依然有许多工作要做。

5）统计数据不足　复合材料与传统的金属材料相比，各种性能的统计数据远远不足。虽建立了不少数据库，但多为典型值，缺乏统计数据。

6）对复合材料性能随时间变化的规律掌握不够　由于复合材料基体的时间效应与温度效应极为敏感，其性能随时间会发生变化。另外，复合材料在各种环境条件下随时间的推移所积累的性能数据还很有限。

7）复合材料失效的合理判据不充分。

本篇是以复合材料性能试验、表征与质量控制为主题，在查阅大量文献的基础上，结合作者们的工作经验撰写而成。全篇分为6章，第1章、第2章重点介绍了复合材料性能试验设计方法、试验计划编制、试验数据处理与试验矩阵方法。第3章为预浸料性能表征，介绍了预浸料的现代表征技术、物理表征参量和预浸料工艺性能表征。第4章为层压板性能试验，介绍了层压板的基本物理性能、基本力学性能、断裂韧性与抗损伤性能等试验方法。第6章为复合材料的质量评价与控制，首先对复合材料质量评价的复杂性及存在的问题进行了分析，提出了质量评价的两种方法，在此基础上重点叙述了复合材料的质量控制，着重介绍了三种工艺质量控制方法。最后一章为复合材料的失效分析。

本篇知识交叉性很强，尽管在编写中考虑到基础性、系统性、实用性与新颖性相结合，但由于编者的水平所限，难免有不妥之处，敬请读者指正。

第1章　复合材料性能试验指南

复合材料性能试验是复合材料结构设计选材、工艺质量控制、产品质量检验、装配修补等工作顺利进行的重要保障，几乎贯穿了复合材料的材料开发、结构设计、成形制造、质量评价、服役维护等复合材料研究与应用的全过程。因此，一直受到人们的重视，已形成了许多试验方法与相关技术，有些已经制定了标准，但大多数是借用传统金属的测试评价方法。然而，复合材料与传统的金属材料相比，具有伸长率小、各向异性显著、内部结构复杂并且对面外载荷敏感等特点，使得现有的试验方法在实际应用中存在诸多问题，主要表现为：①试验方法的科学性尚待研究，往往只能得到性能的表观测试值，难以得到真实物性值；②试验结果依赖于试样尺寸，具有较大的“尺寸效应”，不同尺寸试样的结果之间等价性评价难；③评价材料同一特性的试验方法常常有多种，但究竟哪种方法更合理、更可靠有待于进一步研究；④性能试验结果常常不能和使用效果一致；⑤很多试验方法繁琐、耗时，实施困难。因此，研究开发更加科学、易于实施、快速的试验手段，建立合理的试验体系，实现试验数据的标准化、实用化对促进复合材料的发展是很有意义的。

1　复合材料性能表征的特点

材料性能表征始终是材料研究和结构应用最关心的内容，但对聚合物基复合材料来说，其性能表征更有着特殊的意义。其特殊性在于：

1）与各向同性的金属不同，复合材料一般由基体和增强材料两种组分构成，为了保证结构性能，性能表征必须从组分开始；

2）由于复合材料的失效机理与传统金属完全不同，用于金属的性能测试方法基本上都不适用，需要重新建立；

3）由于复合材料的特点，提出了很多新的性能表征要求，其中特别是湿热和抗冲击性能；

4）复合材料是可设计的，在结构应用时其层压板可以由不同比例、不同纤维方向的铺层构成，形成了结构基本元素——层压板性能表征的复杂性；

5）复合材料的结构与材料同时形成，材料和工艺的变异性对材料（同时也是结构）性能有重要影响；

6）由于目前仍缺乏复合材料及其结构的设计和使用经验，对复合材料结构更强调积木式试验验证（图15.1-1），复合材料性能表征包括组分、单层、层压板、结构元件和组合件（或更高级别）5类，种类和数量均远比金属多。

7）复合材料性能表征在复合材料及其结构的研制和生产中有着重要的作用，根据性能数据的应用情况，又可分为以下5类：材料筛选、材料取证、材料验收、材料等价性和结构证实。

由于复合材料性能表征是复合材料及其结构研制与生产的重要组成部分，如此复杂多变的内容对其质量保证和结构验证有着极其重要的影响，同时也占了其研制和生产成本和时间的很大比重，因此复合材料性能表征及其标准化一直是复合材料界的主要研究领域之一。标准化包含两方面内容，即性能表征的范围和方法（包括试验标准、数

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

量及数据处理方法等）及针对不同应用情况建议的试验矩阵。随着复合材料及其结构研究的深入与应用的不断扩大，标准化的研究也在不断深入和发展。美国军用手册 MIL-HDBK-17《复合材料手册》及 ASTM D30 下属复合材料标准陆续不断地更新和内容不断地增添，就反映了美国复合材料界在这方面的研究进展。随着复合材料在我国航空航天及其他工业领域的应用不断扩大，缩短研制周期和降低研制成本的要求越来越迫切，复合材料性能表征的标准化已提到了议事日程。

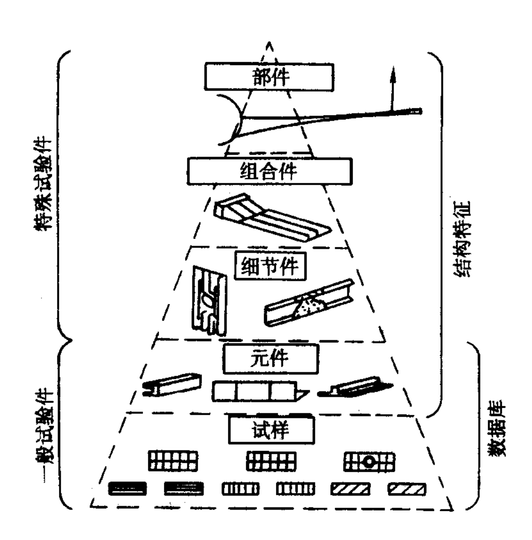


图 15.1-1 积木式试验设计的"金字塔"

2 试验设计与分类

在试验计划的编制和执行过程中，常常按照复合材料结构的复杂性程度和数据的应用类型来定义复合材料试验工作，也经常以此为依据进行大型试验计划的编制。

（1）结构复杂性等级

按照结构复杂性等级，复合材料性能试验可分为 5 个等级●。这五个等级是以其几何特征或形式为基础的，依次为：组分试验，单层试验，层压板试验，结构元件试验和组合件试验。其分别包含的具体内容如下：

1）组分试验　对纤维、纤维形式、基体材料和纤维/基体预成形件的各自性能进行评价。关键的性能包括纤维和基体的密度，纤维的拉伸强度、拉伸模量与断裂伸长率等。

2）单层试验　对复合材料形态中纤维和树脂复合后的性能进行评价。虽然有时把预浸料列为一个单独的试验级别，但为讨论方便起见，此处将预浸料的性能包括在这级别上。关键的性能包括纤维面积重量、基体含量、孔隙含量、挥发分含量等，固化后的单层厚度、单层的拉伸强度与模量、单层的压缩强度与模量以及单层的剪切强度与模量。

3）层压板试验　对给定层压板设计中的复合材料的响应进行表征。关键的性能包括拉伸强度与模量、压缩强度与模量、剪切强度与模量、层间断裂韧度以及疲劳阻抗等。

4）结构元件试验　评价复合材料层压板中容许常见不连续性设计或缺陷的能力。关键的性能包括开孔与充填孔拉伸强度、开孔与充填孔压缩强度、冲击后压缩强度以及连接的挤压强度。

5）组合件（或更高级别）试验　评价复杂性逐渐增大的结构组合的行为与破坏模式。一般只用于在低层次级别试验的基础上进行验证性试验。

在材料数据研制计划过程的早期，应当确定要试验的材料形式和对每个等级相对强调的重点，而这又将取决于很多因素，包括：制造工艺、结构应用、公司/机构的惯例、采购者和/或适航部门。在某些罕见的例子中使用一级就足够了，但大多数应用情况都至少需要两级，更多情况是完整地实施积木式方法的所有五级。无论所选择的是什么结构复杂性等级，都需要预浸料（或基体，如果把基体增加进来作为工艺的一部分，例如在树脂传递模塑中）的物理或化学性能表征，以支持物理和力学性能的试验结果。每个采购者和适航部门均会规定数据使用的具体要求与指南，在着手计划和进行任何用于结构认证或取证的试验以前，与采购或取证机构进行协调是十分必要的。

（2）数据应用分类

除了根据结构复杂性等级以外，还可以按照数据的用途把复合材料性能试验归到以下 5 类中的一类或几类：筛选试验●、认证试验、验收试验、等价性评价试验和结构证实试验。大多数材料体系试验的起始点通常是材料筛选，对于经过筛选准备应用于工程的材料体系才做进一步的试验，以得到更多的性能数据。下面分别介绍上述 5 类试验包含的具体内容。

1）筛选试验　常常是在已有一个具体的应用对象时，为给定的应用评价一些备选的材料。筛选试验的目的是在最苛刻的环境条件和试验载荷作用下对新材料体系进行初步评价。筛选试验结果一般应提供备选材料的各种强度、模量和物理性能的平均值，既包括单层级又包括层压板级的试验。试验设计的筛选过程要能够实现在计划安排随后更加深入的评价以前，去掉不符合要求的材料体系，发现有希望的材料体系。

2）材料认证试验　这一步是为了证明给定的材料/工艺是否满足规范要求，也是建立原始规范要求值的过程。严格的材料认证试验是为满足结构证实要求的设计许用值试验的一个子集，或与设计许用值的试验直接相关。其目标是通过考察试验数据的统计结果，定量地评定关键材料性能的变异性，得出各种统计量以建立材料的验收、等价性、质量控制和设计基准值等。虽然在工业界有各种不同的采样和统计方法，也可以用很多途径得到一个一般的基准值，但每一个用户所用的基准值本身都会带有明确规定的采样要求和特定的统计测定过程，并强调了一些附加的考虑，如试验方法、破坏模式和数据文件编制等，因此在具体试验设计和数据处理过程中必须依据用户的明确规定进行。

3）验收试验　验收试验的任务是通过对材料产品进行周期性采样，评价关键性能来检验材料的一致性。试验过程是先把从小采样率得出的试验结果进行统计，之后将统计结果与先前试验中建立的许用值进行比较，以确定材料在生产过程有无显著改变。

●由于通行单层级的试验与分析，手册的讨论通常着重于建立单层级的数据库；然而，这并不是要限制单独或联合地使用任何其他结构复杂性等级。此外，这个手册不着重组合件类别，因为其对应用的依赖极强，然而，可以把这里所包含的试样级试验计划编制和数据文件概念推广用于组合件（或更高等级）的试验。

●对有限数量的具体性能（通常只有一个性能）的特征响应进行的更局限的筛选试验，并不明确地归为一个试验类别，但也常常使用。这些有限试验的母体通常小到 3~6 个，一般来自同一批次，常常集中关注一个特定的环境条件。

4）等价性评价试验　等价性评价试验主要用于评定替代材料对于先前所表征材料的等价性，通常是为了要利用替代材料的现有性能数据库而进行的。在替代材料已经存在完整性能数据库的情况下，通过对替代材料一个足够大的试验母体评价其关键的性能，而提供一个确定等价性评价结论，这样所取的试验母体又会足够小，比重新建立整个新数据库显著节省费用。等价性评价试验的主要应用包括：对先前的合格材料评价可能的第二供应来源；对一个已经认证的材料体系评价次要组分、组分工艺过程或制造工艺的改变；证实以前所建立的基准值。

5）结构证实试验　结构证实试验过程的任务是评定给定结构满足具体应用要求的能力。设计许用值从理念上是由材料认证时得到的材料基准值导出或相关联的，建立设计许用值的任务也被认为是结构证实试验的一部分。

表 15.1-1 是一个航空航天用复合材料结构的常见试验矩阵，该矩阵就是以结构复杂性等级和数据应用分类为材料性能试验矩阵的两个序列轴，每个相交的格子单元或几个相邻格子的组合表示一种独特的试验内容，可以用一组单元格来概括整个积木式试验计划的范围。这个试验矩阵从左上角画阴影的格子开始，随着时间推移进入到右下角的格子，编号说明了其在序列内的大致试验顺序。

表 15.1-1　试验计划的详细说明

结构复杂性等级	数据应用分类				
	材料筛选	材料取证	材料验收	材料等价性	结构证实
组分	1				
单层	2	4			
层压板		5			7
结构元件	3	6			8
组合件					9

3　试验计划编制

所有重要的试验计划均应当从准备其详细的试验计划文件开始。复合材料的材料性能表征与金属和未加强的塑料有显著的差别，对试验和试验计划有影响的关键信息很多，试验计划除了要规定欲评定的材料性能、试验方法、母体采样方法等项目内容之外，试样的验收及无损评定、数据统计及处理方法、试样的吸湿处理等因素对试验的结果都有很大影响，也应在试验计划中明确规定，本节也主要针对这些问题展开讨论。另外，由于材料工作极限及非大气条件下性能试验在整个复合材料结构性能试验中的重要性和特殊性，在本节也将进行较为详细的讨论。

3.1　评定性能选择

复合材料由两种或两种以上材料组成，原材料形态多种多样，复合形态十分复杂，并且一般具有显著的性能各向异性，再加上湿热环境及“尺寸效应”的影响，要对复合材料的所有性能进行测试和评价是不经济的，也是不现实的。因此，在实际应用中，只能选择可能对使用起控制作用的部分关键性能进行试验评价，对具体的复合材料体系，主要确定其关键的试验和环境条件，以及其他特殊用途下的影响因素。

单层级的试验经常选定材料本身的刚度和强度性能，包括拉伸、压缩和剪切载荷。其中由 0°轴向拉伸和 0°轴向压缩试验提供静强度和刚度性能；±45°的拉伸试验则用来确定剪切模量和有效剪切强度。层压板级的试验则只针对与应力不连续（如紧固件孔、螺栓挤压或冲击损伤等）相关的使用情况下的强度性能进行测试，并且一般都在室温下进行，而环境的影响则用关键的单层级拉伸和开孔压缩试验进行估计；最后，还要用冲击后压缩试验来评定其损伤阻抗。

对于准备用于高温环境或特殊液体环境中的复合材料，除了常规的性能测试项目外，还要增加耐高温性能和液体敏感性的测试。高温性能测试主要包括干/湿态高温静力性能、热氧化稳定性、热循环疲劳性等。热氧化稳定性和热循环疲劳试验的最高曝露温度一般在材料的湿态玻璃化转变温度和干态玻璃化转变温度之间。热氧化稳定性试验需要至少进行 1 000 h，在试验开始后的 100 h、250 h、500 h、750 h 和 1 000 h 分别测量材料的质量损失，获得材料的氧化速率，表征热氧化性能。热循环试验一般至少进行 500 个温度循环，在此过程中确定裂纹的出现及裂纹的开裂速率，从而得到复合材料的抗热疲劳性能。

液体敏感性测试主要用于评价复合材料可能存在的因长期接触燃油、液压油、洗涤剂、除冰剂等化学溶剂而引起的性能退化，例如环氧树脂在强酸介质中会出现加速退化，高温使用的双马来酰亚胺和聚酰亚胺树脂容易因高碱性液体的作用而退化。除此之外，液体敏感性还用于评估聚合物材料对其可能接触的各种液体的阻抗，有时是树脂中添加的改性组分可能会影响树脂对溶剂的阻抗。例如，聚砜热塑性结构件对磷酸脂基液压油的阻抗较差，还有其他一些热塑性材料，尽管对湿气和液压油具有优异的阻抗，但对燃油的阻抗却较差。

3.2　试验方法选取

虽然复合材料所用试验方法的基本物理原理都来自于金属或塑料，但一般复合材料的不均匀性、正交各向异性、吸湿敏感性以及低韧性，常常使试验要求（特别是力学试验要求）与金属和塑料材料产生重大的差异，包括：

1）组分含量对材料响应有强烈影响，需要测量每个试件的材料响应；

2）需要评定多个方向上的性能；

3）需要调节试件的状态以对吸湿和排湿进行定量与控制；

4）试件对准和载荷引入方法更加重要；

5）需要假设破坏模式的一致性。

因此，在大多数情况下，过去为金属或塑料发展的试验方法不能直接应用于先进复合材料，并且复合材料的很多其他独特特性也造成了试验上的差异：压缩强度通常低于拉伸强度；工作温度比较接近材料性能的转变温度；切应力响应与正应力响应是解耦的；对试件准备工作的高度敏感性。

所以，要科学正确地评价复合材料的性能就必须发展适合于复合材料特点的试验方法。为此各国都进行了大量的研究，建立了各种测试方法，有的还形成了标准，但是，对现有测试方法的理论完善和科学评价还很缺乏。

对试验方法的一个衡量标准是，一个完美的试验在理论上应该能够产生所希望的结果，例如在进行试验的过程中产生一个均匀的单轴应力状态。然而这将趋于增大复合材料对更多试验参数的敏感性。因此，试验方法的鲁棒性，即对试件和试验方法微小变化的相对不敏感性，就与理论的完善变得同样重要。鲁棒性或缺乏鲁棒性是用试验室之间的试验来评定，并用精度（在样本母体内的变异性）和偏差（样本均值对真实平均值之间的差异）进行度量[1]。试验方法的精确

[1] 通常“精确度”（accuracy）是将精度和偏差这两方面作为一般术语联合使用。术语“精度”（precision）和“偏差”（bias）则较专用。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

度和偏差是通过试验室内部和试验室之间的比较试验（通常称为“round-robin”试验）来评价的。显见，理想的情况是在试验室内部和试验室之间的试验中均具有高精度（差异小）和低偏差（样本均值接近真实平均值）。这样一种试验方法将重复地产生可再现的结果，而不需考虑材料、操作者或试验室。然而，目前还远做不到这样，对偏差的定量还没有标准，只能对复合材料试验方法的偏差进行定性的评估。

与试验方法的精度和偏差有所不同的是试验件尺寸和几何的变异对精度和偏差的影响。对于非均质的复合材料，形体较大的试件会在试样内包含更多有代表性的材料微结构样本，但同时较大的试件也比小试件更易于包含更多微观或宏观的结构缺陷，这样就可预期会产生略低的强度。另外，试件几何形状的变异也可能产生额外的差异。尺寸和几何形状的影响可能造成结果的统计差别，这些差别与试验方法或方法实施中其他方面的“完善程度”无关，因此“理想”的试验方法应该包括能够与结构响应相关联的试件几何形状参数。

因为各种试验参数的重要程度仍在研究与了解之中，同时由于发现所考察的“标准试验室做法”实际上在各个试验室均有不同，因此，进行试验方法选取时，应该在满足用户要求的同时，尽量选取那些通用的、易于控制的方法。例如：如果用单一铺层方向的试件通过单向力学试验的方法，通常很难得到有效的或可重复的试验结果，特别是在没有足够试验量的试验中，技术人员不能够专门致力于准备和进行这类试验，情况更是如此。因此常常采用更好的替代试验方法，一般通过取自 $[90/0]_{ns}$ 系列的正交铺层的层压板静力试验，根据层压板理论计算等效的单向铺层的强度与刚度。实践证明，正交铺层层压板对于试件准备和试验实施中的次要偏差非常宽容，常常能够得到较高的平均强度和较低的数据分散性。并且从实用角度而言，很多人也认为正交铺层层压板的材料响应对结构层压板更有代表性。

另外，还应尽可能多地用文件规定和控制试验方法和参数，减少偶然因素引起的差异。

3.3　母体采样

在材料性能试验中，即使材料、条件及试验方法等均保持不变，测试结果也总会随数据组的不同而变化，呈现一定的分散性。而更一般的情况是复合材料的性能在批次之间变化比较大，而且性能数据通常不是从单一固定条件中获得，而是从由温度、湿度和铺层顺序等所组合的试验母体中获得。为了获得较好可信度的结果就需足够多的试样数据，使得测试结果能够在工程精度要求内重复。多少数据是“足够的”取决于许多因素，包括：用于近似数据抽样母体的统计模型；想得到的结果重复程度，即常用的 A 基准或 B 基准的选取；测量的性能差异；由试验方法引起的性能测量值的差异。

因为上述因素，常常不能为样本的大小进行严格的定义，只是根据使用情况提供一般性的指导。在统计模型的使用上，通常使用威布尔分布模型需要的样本数比正态分布模型的样本数要多。由于 A 基准值是关于母体一个百分位的95%置信下限，而 B 基准值是关于第十个百分位的 95%置信下限，显而易见，对基准值中给定的重复性数量，A 基准值比 B 基准值需要明显多的数据。

母体样本大小一般包括每批样本大小的选择和批次数量的选择，一般来说，采样技术和样本大小可能取决于应用情况或认证/适航部门，采样方案都希望能够有多个批次，每个批次由大小均匀的子母体构成。下面将针对这两个方面分别讨论。

（1）样本大小的选取

无论什么采样方案，对于小样本母体，任何基准值计算的结果都强烈地取决于样本的大小。小的样本，其试验的费用显然较少，但也要付出不同种类的代价，因为母体规模减小，则所计算的基准值也低。如图 15.1-2 所示的一个例子，其中按一个给定的无限的正态分布母体，用不同的样本量得出了样本大小对所计算 B 基准值的影响。极限情况下，对于很大的样本量，这个例子的 B 基准（10%）值将为 87.2。图中中间一条虚线是每个样本尺寸时所有可能 B 基准值的平均值，也可以把这条线解释成对固定的样本变异系数（CV）为 10%，估计的 B 基准值是样本大小的函数。上下两条虚线则表示任何给定样本大小的上下 1-σ 限，两条曲线之间的区域则近似的为 2-σ 限的 95%置信区间。

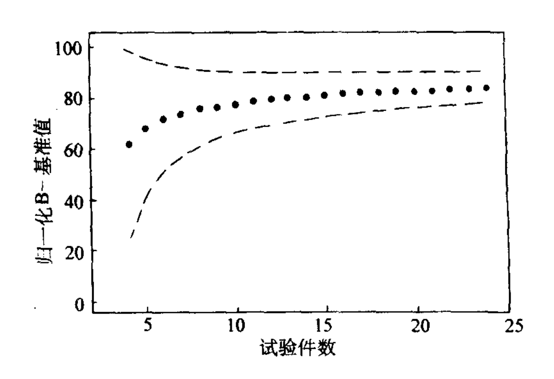


图 15.1-2　1-σ 限的归一化 B 基准值

从图 15.1-2 中容易看出，不仅估计的 B 基准值的平均值随着样本量的增大而提高，同时，正如这些 1-σ 限所示，B 基准估计值的预期变异也明显降低。下面的 1-σ 限，要比上面的 1-σ 限距离平均的 B 基准值更远，这说明计算的 B 基准值有倾斜，这情况对小样本更严重。由于这种倾斜的结果，小母体情况计算的 B 基准值非常可能过于保守，而不是偏于危险，导致因使用小母体而付出过于保守的代价。尽管对于非正态分布的相似例子可能有不同的定量结果，但可以预期，其随着样本大小变化的趋势是相似的。

（2）批次数量的选取

如果说同一批试样之间数据差异大多是偶然因素引起的话，复合材料批次之间性能数据呈现的差异则要复杂得多，诸如原料、加工历程、设备状态等很多因素都会导致复合材料的很多性能在批与批之间呈现较大的差异。如果只对取自单批的多个试件进行试验，在此情况下的平均值也逼近某一常数，但这一常数与试件取自不同批的情形下的不同。前者收敛于某特定批的母体平均值时，后者才真正收敛于总的母体平均值（完全平均值）。总的母体平均值与某特定批的母体平均值之差是材料性能测量值的第二个分量。该差异为一随机量，它随批料发生不规则的变化。因此一般要用统计的方法确定批次之间差异的大小，并要根据具体情况确定某种性能试验所需的试件批量。

如果得到的统计量指出批次之间的差异过大，则不能按照常规方法将数据汇集，而要用方差分析（ANOVA）方法加以评定，并且往往要通过增加批次来获得更有统计意义的数据；当统计量显示批间差异和批内差异相比并不显著时，则可直接合并不同批次的数据，并采取较小的批数进行试验。

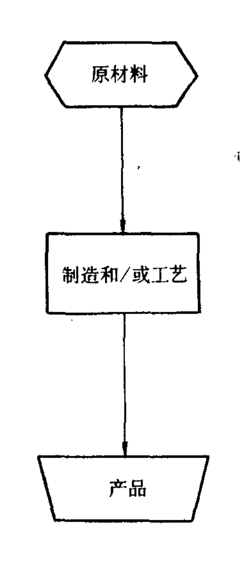
批数小可能使 ANOVA 方法产生极保守的基准值，因为这方法基本上是把每批次的平均值作为单个数据点，输入到常规的正态分布方法中以确定基准值。一般的统计方法假定试验的差异是可以忽略的，由试验导致的（批内或各批间的）差异被当作实际的材料/工艺变异性，从而可能得到过

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

低的基准值。此外，当批数减少，或当批间的差异减少，或者二者同时出现时，批间的差异检验逐渐变得无作用。例如，当只对少量批次进行采样时，没有重大批间差异的检验结果有时可能是不真实的，更多的批次采样可能指出实际存在批间的差异，但却被原先的批数少而掩盖了。当存在批间差异而同时 ANOVA 基准值计算时的数据又少于 5 批，则应注意到此问题。

3.4　材料与工艺差异

各种纤维、树脂、复合材料形式以及结构元件等都是由各自相对的原材料经过复杂的多步骤生产过程得到的，图 15.1-3 说明了从原材料到某个特定产品的基本生产加工流程，这些成形工艺过程可能需要高的温度、应力或压力，通常涉及挥发物放出、树脂流动与凝固以及增强纤维的重新调整，这些都可能对材料引入附加的变异性。并且，如图 15.1-4 所示，每个方框图代表了一个成形过程，由图 15.1-3 所得的产品往往是下一步加工的原材料，在这个成形过程中材料和工艺差异往往会进行叠加。如果要正确解释并适当地使用所测到的复合材料性能，必须了解材料性能在成形过程中的变异性，这些变异性还可能由于成形过程中出现的大量异常情况而增大。



认为所有的产品（无论其工作的阶段）都是原材料。它们可能是树脂的化学原料、玻璃制品的沙料、长丝的前驱体、织物制品、平板和/或其他很多待加工为最终成品的制品

然后把每种原材料进行加工，或是与其他原材料进行混合，或是改变成有待于流程中另一工艺处理的原材料。所得到的每个原材料在本步骤处理时都应当使其相对下一步工作的变异为最小。加工处理可能是复杂的，例如基体的浸渍；也可能是简单的，例如搬运。无论怎样，每步必须有效控制，不得引入可能改变产品今后使用和性能的不可控改变

原材料完成的产品仍留下一个加工的工作，即当其被下一步接受时仍然是原始产品。在刚结束的这个步骤中必须认识并维护对产品符合的责任性，只要最终产品未实现其应有的功能之前，材料的流程就未结束

图 15.1-3　复合材料成形工艺的基本流程

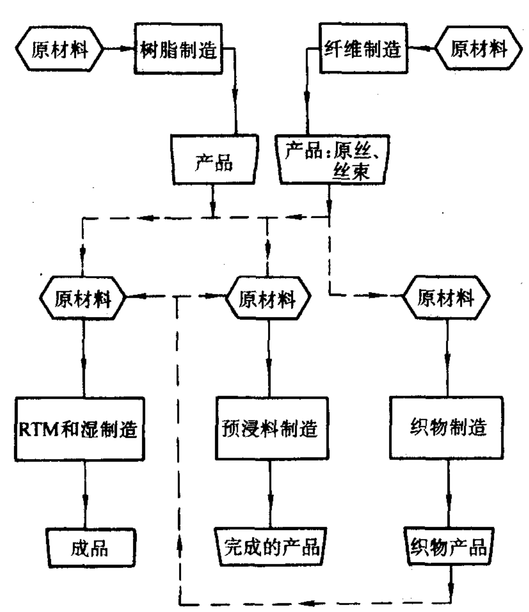


图 15.1-4　复合材料制造过程的原材料流程示意图

目前应用最为广泛的是聚合物基复合材料，其组分包括热固性的或热塑性的聚合物基体，有机的或无机的增强纤维。引起增强纤维力学性能差异的原因有多种，例如纤维微结构差异及缺陷分布，有机纤维中聚合物链取向的差异等；并且在合股、搬运过程中都可能对纤维造成损伤，因此一般都在纤维表面涂覆保护层。

热塑性基体在成形过程中可能出现相对分子质量和相对分子质量分布的变异，从而影响其熔融黏性以及随后的成形性。对于热固性树脂而言，常常浸渍纤维制成预浸料，部分树脂还要预固化到 B－阶段，在进行预浸料制备以前必须对热固性树脂体系进行稳定处理，因为在中间形态产品（如预浸带、预浸织物及粗纱等）的包装、运输和储存过程中都存在着很多可能的变异源。

与原材料差异相比，复合材料的成形过程是一个更易发生性能变异的步骤。例如在纤维或预浸料片层的铺放过程中，手工铺覆工艺中纤维铺放的角度、压力等难以精确控制；即使采用精确度较高的自动铺覆工艺，在随后的基体流动与凝固过程中增强纤维的移动仍可能引起纤维分布的变异。基体的固化和/或凝固因实施工艺的不同可能与纤维铺放同时发生，或者出现在纤维铺放之后，但对复合材料的性能变异性都会存在很大的影响。例如在热压罐内预浸料铺层从 B－阶段固化成复合材料零件的过程中，当树脂被加热并开始流动时，材料由气相（挥发物或截留的空气），液相（树脂）和固相（增强材料）构成。为了避免由于空隙体积过大造成材料性能的变异，必须把产生空隙的气相材料排除或用液相加以吸收；为了避免因纤维体积含量不同所造成的变异，必须使树脂在部件内均匀分布；纤维必须保持其选定的取向，以避免或减少由于纤维偏移形成的性能变异或丧失。

总之，在复合材料原材料选用和工艺实施过程中，应当尽量用文件记录相关的工艺参数和材料的影响，以帮助工艺控制和故障排除。如果不能识别并避免可能的工艺和制造缺陷，可能会因为对不代表真实零件或应用情况的材料进行测试而形成浪费；还会因此在材料使用中付出更多的重量代价。对于复合材料的供应者和制造商来说，较好理解工艺参数对材料性能的影响，还可避免因材料、零件或最终产品性

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

能被拒收而付出巨大费用代价。

3.5 试样制备与检测

3.5.1 试件制备

用于结构设计的材料性能有效性强烈依赖于测试所用的试件质量。如果试验目的是提供不同材料的对比信息，要使由试件制备所产生的变异最小；如果试验生成的数据是要得到设计基准值，则要反映原材料和生产加工之间的相互作用。不论在何种情况下，必须谨慎注意试件制备过程，使在加工过程中自然发生的变异为最小。试件的制备主要涉及试件的可跟踪性、试验件●的制作、试件截取部位、结构形式和机械加工等因素。

(1) 可跟踪性

所有试件的材料批号、组号、卷号、工艺、每个试件在试验件中的截取部位、以及加工信息都应该具有规范并形成文件，使其具有可跟踪性。当购入使用未固化材料时，要求提供所有可追溯的信息与材料一同交付，它包括卖方资格证明、验收试验结果的材料检验数据。在加工以前所储备的预浸材料应该具有储存经历的记录，应记录诸如进出冷藏库的累积时间等类似的信息。

(2) 试验件的制造

制造试验件时应该考虑的重要项目有：

1) 试验件应该按照工程图的要求或按照草图来制造。绘图的要求或草图应该详细说明铺层材料、试验件的基准方位、铺层方位、材料和工艺规范或者等价的工艺文件以及检验要求。

2) 关键材料和工艺的识别，如预浸料生产批号、组号、卷号、热压罐温度、压力或其他压实方法以及铺贴顺序等都应该进行记录。储存这些信息是为了保持试验件的可跟踪性。在取出试件后，在剩余的材料上同样应该保存这份可跟踪性信息。

3) 对于每个试验件，试验件的识别码和证示线应能永久被识别。在制造模具上应该建立一个证示线作为试验件上铺叠纤维方位的参考。对于手工铺层方法，在铺叠和固化过程中必须以证示线作为基准，铺层和该线之间的角度公差取决于在材料加工过程中的工艺规范。在自动化工序中，应该确定建立参考方位的其他方法。一旦建立，该证示线应该转换到试验件上，并且在试件截取过程中保持。

4) 一般推荐，对于固化试验件由边缘起始至少 25 mm 的材料要被裁剪掉。试验件的一条机械加工边缘可用作永久保留的基准方向。

5) 需求部门（或若有需要，适当的质量保证机构）应该检查试验件。这种检查应该在试件加工之前完成，以保证它们满足工艺控制规范或适宜的等价文件中的所有要求。

(3) 试件的制备

以下是制造试件时应该考虑的重要项目：

1) 试件应该从满足所有工艺、工程图和试件制图要求的试验件中截取。

2) 应该按照由需求机构提供的切割图来确定试件在试验件上的位置。如果试验件不能通过检验标准，需求机构可以选择切出一些与试验件缺陷相关的试件，得到该缺陷对代表全尺寸结构的试件响应的影响。

3) 试件的识别码应该在试验设计图中被确定，在试验说明书中作为参考，且在数据表中记录。试件的识别码应该在每个试件上做永久性标记。应该注意使识别码位于试件的破坏区域以外。

4) 对于试件太小无法完全标注识别码的情况，只需在试件上标明惟一的序列号。建议可将小试件置于标有试件全部识别码的口袋中。

5) 假如要知道试件在试验件中的位置，试件应在截取之前做标注，这个标注应该允许在切割后还能知道所有试件和多余材料的部位。

6) 试件的基准边应该与采用证示线规定的方位对齐。在较小的子级试验件被机械加工且同时用于制成几个试件的情况，则基准线或边缘应该利用证示线转换到这个子级试验件上。这个转换线应该相对于证示线的方位在 ± 0.25°之内。

7) 试件应该按规定的适当的机械加工方法从所制造的试验件中截取。试件可以用不同的机械加工工具进行加工。通常，最终切割刀具应该被很好的研磨、硬化加工并且在高的工具速度下无摇摆地运转。切割应该使层压板的过加热最小。

8) 在选择试件类型时，应该考虑与带加强片试件相关的附加费用和机械加工。在各个试验方法中要对与试件加强相关的限制和问题加以说明。若要求粘接的加强片，应该对胶黏剂固化进行评估以确定它与复合材料体系和加强片材料（如果不同的话）是否相容。如果在粘接工艺中产生的加强片构形不在试件构形的几何要求之内，可能要求对加强片进行进一步加工。

9) 在试件中的孔应该按照适用的工艺规范进行钻孔。

10) 所要求的任何紧固件应按照适用的工艺规范进行安装。

11) 在试验前应该对全部的试件进行检验以保证符合所采用的标准。各个试件的厚度变化应该在应用的试验方法的公差以内。当采用精密公差试验装置时，较大的变化可能引起不适当的载荷，这些变化可能表明试件加工不当（例如丢层或树脂渗出）。

3.5.2 试件无损评定

复合材料试件在制备过程中要经过不同的机械加工程序，不可避免地会对试样产生损伤，因此，为了获得复合材料试件真实的测试结果，试件承制方提交试件时应随带无损检测报告，必要时试验承担者应在验收试件时进行无损检测，以确认承制方提供的检测报告，如果试验件按提出方的要求在制造时制有预埋缺陷，也应同时确认，给出损伤的位置和尺寸。

常见的无损检测技术有目视法、敲击法、超声检测、声发射检测和红外热像检测等等。一般来说，没有任何一种检测方法能识别各种复合材料构件的所有类型的缺陷/损伤，实际检测中通常要用两种或两种以上的不同检测方法，以便互相验证和补充。有关无损检测的内容将在第 6 章中做详细介绍。

3.6 吸湿和浸润处理因素

不论是未增强树脂、聚合物复合材料基体还是聚合物纤维，其中大多数都会从周围环境中吸收水分●，被吸入的水分可能引起材料膨胀，弱化基体和基体/纤维界面，降低聚合物基体的玻璃化转变温度，大大降低材料的最高使用温度。由于吸湿是很多复合材料结构应用中需要考虑的重要因素之一，因此在复合材料试验中应当包括在典型的吸湿环境中曝露后的性能评定。

(1) 吸湿过程描述

●试验件是从中可提取单个试件的任意结构。这种试验件可以是一个经特定加工的板件以便开发材料性能，或者它可以是用于试验目的的一组生产零件。

●虽然某些聚合物如聚丁二烯能够抵抗水分吸收因而可以不需要进行吸湿的浸润处理，但认为这些材料是鲜有的例外情况。另一方面，大量增强体包括碳、玻璃、金属和陶瓷纤维等是不吸湿的。因此，除了聚合物纤维如芳纶以外，假设任何吸湿的只限于聚合物基体。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

假设不存在裂纹或其他通过毛细作用的途径，吸湿的物理机理通常假定是遵循 Fick 定律的质量扩散，吸湿量与厚度及曝露的时间有关。材料吸湿性能可用两个参数表示：湿扩散率和平衡吸湿量（水分重量百分比），这些性能通常用测定重量的试验方法来确定。

吸湿速率受到被称为湿扩散率的材料性能控制。湿扩散率通常与相对湿度关系不大，因而假定其仅为温度的函数，通常遵循与绝对温度的倒数呈 Arrhenius 型指数关系。图15.1-5为一种特定碳/韧性环氧树脂的湿扩散率与温度关系的曲线，可以看出湿扩散率对温度有强烈依赖关系。

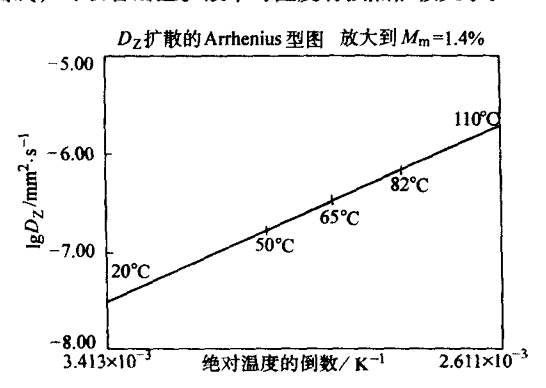


图 15.1-5 与温度有关的湿扩散

平衡吸湿量和温度关系不大，一般假设其只是相对湿度的函数。给定材料的最大平衡吸湿量是在 100% *RH* 下出现的，也将其称为饱和含量。已经发现，给定相对湿度下的平衡吸湿量近似等于相对湿度乘以材料的饱和含量；然而，正如图15.1-6所示，未必每种材料体系都很好符合这种线性的近似。不管怎样，如果材料没有达到其在给定相对湿度下的平衡吸湿量，则其厚度方向的局部吸湿量就是不均匀的。需要强调的另外一点是，在大气条件潮湿环境下的吸湿性能，既不同于流体浸润也不同于加压蒸汽的情况。后面这些环境情况改变了材料的扩散特征，产生了较高的平衡吸湿量，因此，除非他们模拟了所讨论的应用环境，否则不应当加以使用。

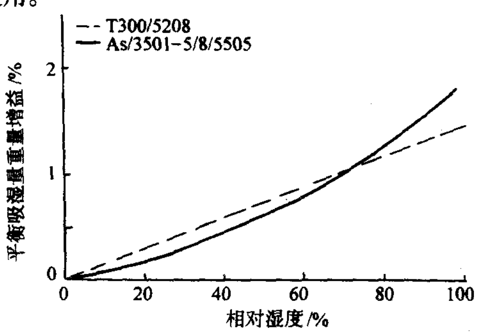


图 15.1-6 平衡吸湿量与相对湿度

(2) 试件浸润处理

试件浸润处理主要有两种方法：一是固定时间浸润处理，即将材料试件曝露于吸湿环境一个规定的时间周期；二是平衡浸润处理，即直至材料与处理环境达到平衡状态时试件才停止曝露。在筛选材料时，虽然固定时间浸润处理仍然是普遍使用的，但这样通常导致材料吸湿状态沿厚度方向在实质上是非均匀，因此，除了某些筛选级的目的，或作为具体结构应用级试验的一部分，认为固定时间浸润处理是不充分的且不具有代表性；只有平衡浸润处理才能提供可比较材料响应的真实评估。

当吸收的水分是可能的设计内容时，材料试验程序既应评估吸湿材料特性（扩散速率和平衡含量），又应评估平衡吸湿曝露之后吸收的水分对关键设计性能的影响。

1）固定时间浸润处理　如上所述，固定时间浸润处理只有有限应用，通常它不可能提供所期望的沿材料厚度方向均匀的浸润处理。固定时间方法的缺点在图15.1-7中予以说明，该图是模拟 IM6/3501-6 碳/环氧在 60℃和 95%RH 条件下曝露 30 天的情况。利用已知的湿扩散系数和平衡吸湿量，绘制各种层压板厚度的平均吸湿量曲线图。从该曲线可以看出，在这个温度下的固定时间内，尽管时间相当长，可能达到平衡的最大层压板厚度是 0.89 mm。对于更大的厚度，由于内部的吸湿水平将低于平衡吸湿量，沿着厚度吸湿的分布将不再均匀。

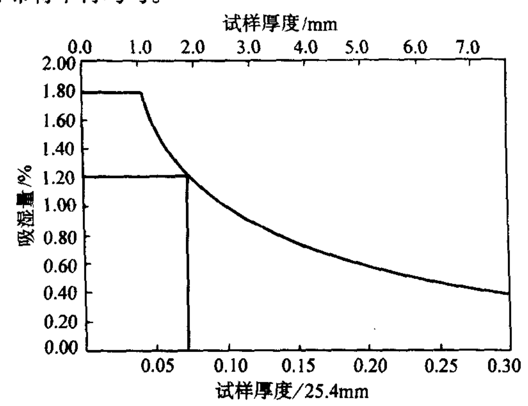


图 15.1-7 在 60℃/95% *RH* 条件下曝露 30 天后碳/环氧层压板两侧边吸湿

从以上的例子可以看到，由固定时间浸润处理得到的总吸湿量与厚度有关。然而，由于在不同的材料中液体的扩散系数不同，即使厚度不变，固定时间浸润处理不能对所有的材料●产生均匀的材料状态。因此，不应把基于固定时间浸润处理的试验结果用作设计值，甚至一般不应用作两个不同材料的定性比较。

2）平衡浸润处理　为评价吸湿量对材料性能在最恶劣条件下的影响，需要将试件预处理至设计使用允许的最大吸湿量再进行试验。优选的浸润处理方法包含浸润处理程序以及确定湿扩散系数和平衡吸湿量。

美国军方的 ASTM D5229/D5229M 是一个被广泛推荐的重量分析试验方法，该方法是将试件曝露于潮湿环境中并绘出水分质量增量与经历时间平方根间的关系曲线，如图15.1-8所示。质量/时间平方根关系曲线的初始部分是线性的，它

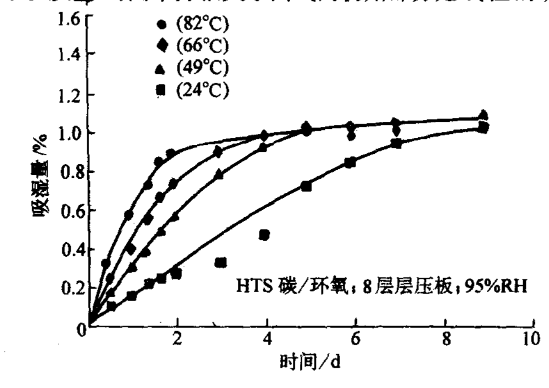


图 15.1-8 典型的吸湿响应

●包含不同树脂含量生成的特定材料体系。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

的斜率与湿扩散系数相关；由于表面附近材料的吸湿量开始趋向平衡，该曲线的斜率逐渐地变小；最后，由于材料的内部趋于平衡，在随后的称重之间的差别将会变得很小，并且曲线的斜率将接近于零，在这点上，可以说材料达到平衡吸湿量。图15.1-8中不同的曲线说明了不同的温度所引起的不同响应。对于66℃状态（在图15.1-8中用菱形表示），图15.1-9给出了几个初始时间沿试件厚度的吸湿量分布图，说明了表面附近吸湿量急剧上升，而在试件中部吸湿量增加则比较慢。

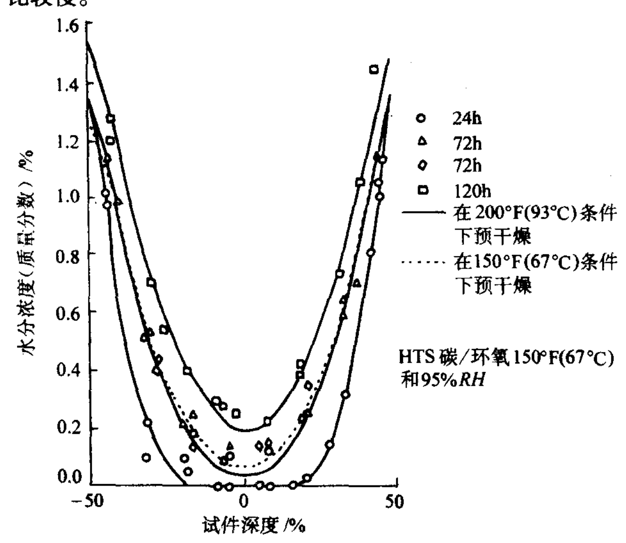


图15.1-9 沿厚度吸湿分布与时间的关系曲线

3）加速浸润处理　由于材料达到平衡吸湿量的处理可能需要非常长的时间，在试验中就希望加速这个过程。一般可以采用某些含有分步骤的、加速浸润处理循环的办法，例如，使用一个初始高湿度（95% *RH*）阶段以加速水分的增加，接着在较低的最终湿度水平（85% *RH*）下实现平衡，但必须十分注意不要选择会改变材料、变更扩散物理过程或两者均改变的加速环境。由于湿扩散系数强烈地依赖于温度，故通常希望采用升高温度来加速浸润处理。然而，在潮湿的高温下长期曝露可能改变材料的化学性质，例如在177℃固化的环氧基复合材料通常不能在高于82℃下进行浸润处理以避免该问题的发生。同时，虽然一个初始高的相对湿度阶段是可接受的，但曝露于增压蒸汽或沉浸在热/沸水中的这种极端情况是不允许的加速吸湿方法，这是因为已经发现在100%湿度[●]情况中会产生不同的结果。

4）浸润处理的一般程序　尽管通常的标准试验方法中对浸润处理程序的说明和要求已相当全面，在此强调下述各项事宜还是很有必要的。

① 在开始浸润处理之前，强烈建议要从文献中或根据先前的试验获得有关该材料吸湿响应的知识。

② 在吸湿性能的测量中，实际试件最初必须是干燥的，最初质量测量的精确度和计时至关重要。但对于材料浸润处理的需求来说，对初始吸湿量的了解未必重要，或者可以适当地同时分别用其他试件确定。因此，通常浸润处理不是从材料干燥阶段开始。浸润处理也不要求在确定湿扩散系数的曝露过程初期进行精确、重复的称重。

③ 如果要求得到吸湿性能，较快和较低工作强度的方法是建立另外两组专门的吸湿性能试件：很快达到平衡的“薄”组；和用最低的试验灵敏度可靠地获得水分增重与时间平方根关系曲线稳定斜率的“厚”组。

进行吸湿量的测量可以采用真实试件称重，或通过现场的“随炉件”进行称重。随炉件是从同块板上切割下来并与试件采用相同时间进行浸润处理的试件。当试件太小或太大或者包含其他材料时，例如试件含加强片或夹层结构试件，就要求随炉件。所使用的随炉件要始终伴随试件或相关的试件组经历全部接下来的浸润处理历程。由于典型的聚合物复合材料的增重比较小，在1%的数量级，必须选择适当的质量测量设备。对于质量大于50 g的较大的试件，要求精度达到0.001 g；对于质量小于5 g的较小试件，就要使用读数能够到0.000 1 g的精密分析天平，但建议最好不要直接进行试件水分质量的监控，而应该使用随炉件替代。

在接近浸润处理的终点时，微小的称重误差或环境箱相对湿度少量的偏差，特别是在相对湿度方面略微的降低，可能人为地使材料似乎已达到平衡状态，事实上，此时材料仍然在吸湿。温度越低（较低的扩散系数），这些误差变得越重要。鉴于存在这些试验误差的可能性，在浸润处理正式结束之前最好完成下面两项工作：

① 即使材料在满足平衡定义之后，要审查环境箱的记录以确保在基准时间周期（称重时间间隔）中没有出现环境箱内相对湿度的降低。假如发现这种降低已经发生，要继续曝露直至环境箱达到稳定，再进行下一项。

② 即使材料在满足平衡定义之后，也要继续曝露，并要持续至少几个基准时间周期。

如果试件的浸润处理包含干燥步骤，不论是在浸润处理之前作为起始步骤或是具有烘箱干燥试验步骤的一部分，应避免出现可能使材料产生热裂纹的过高干燥温度和高热偏差。

对于一个特定材料和相对湿度，另一种形式的平衡浸润处理是利用已有的平衡浸润处理的试验数据，建立达到平衡所要求的最短曝露时间与层压板厚度间关系，这样就可以省略许多试验过程中的重复称重。

（3）浸润处理的试验环境

当采用浸润处理时，要求达到的平衡相对湿度与实际应用有关，这个设计服役吸湿量还只是一个半经验的计算值。对于飞机用复合材料结构，根据不同的计算方法，该值在81% *RH*到88% *RH*之间，因此，在没有特殊要求的情况下，一般都采用85% *RH*作为试验的平衡湿度。

对于复合材料的湿热性能试验，应当把试件吸湿到平衡吸湿量，并在材料工作极限温度（MOL）或低于此温度下进行试验。当温度低于室温时，环境对与基体有关的性能一般影响较小，认证/取证的试验计划通常不要求进行低于室温的浸润处理，同时，因为一般不要求确定低温MOL，因此，就仅仅进行最低设计服役温度条件（通常为-55℃）下的试验。

3.7 非大气条件下的试验

复合材料会受到非试验室大气环境曝露的影响，因此必须对其进行试验以确定这些影响。在试验方案中必须包含试验室低温环境条件以及试验室高温环境条件以确定各自的影响。许多不同的试验规范取决于材料的用途，对于地面应用的正常环境条件是从-55~180℃；在空间条件下将扩展到-160~230℃的性能带，例如低于-160℃的低温条件对储存罐的使用是有意义的，特定情况规定在前缘或发动机部件附近使用的复合材料可短时达到并有可能超过315℃的极限；在空间环境使用的复合材料还要经受紫外线辐射、原子

[●] 在文献中报导的差别，部分可能是由于过高的浸润处理温度，但即使沉浸在中等温度的水与水汽相比，似乎会在很多聚合物中产生不同的响应。在已知某些情况中，基本成分溶解于水。

氧、带电粒子及微流星体碎片等恶劣条件。因此必须确定材料限定的特殊应用，从而明确特定材料需完成的非试验室大气环境试验。下面内容涉及对试验室高温和低温环境条件的指南。

(1) 低温环境试验

在低于试验室环境温度下进行试验常常需要特殊夹具或润滑油，以保证所测的性能是试验材料相关的性能，而不是由于滑移面的结冰或粘连形成的性能。很多情况下还存在更多的挑战：材料在低温下变得更脆而可能会改变其失效模式；可能需要专门的仪器来记录在较低温度下的材料性能；用于加强片或应变计的胶黏剂需要在寒冷的温度下仍保持它们的伸长率和灵敏性。

低至 -55℃的试验温度具有一定的代表性，冷却介质可以是液态氮（LN_2）、液体二氧化碳（LCO_2）或冷冻室，温度测量采用 J 型，K 型或 T 型热电偶（T/C）。在试验箱内的试验装置必须预冷直至在试验温度下达到稳定状态，在实际试验之前，应采用模拟试件以确定冷透时间，模拟件要采用与真实试件相同的材料和铺层方位。为了获得准确的冷透时间，一般要在模拟试件的中心线处钻孔插入 T/C，记录达到所要求试验温度的时间，在进行正式试验时要利用该时间，使得试验用试件处于适合的试验温度之下。另外，在试件冷却过程中应严格控制冷却速率以避免热冲击和出现损伤和/或微裂纹。

试验夹具的结冰可能是产生异常试验结果的原因。必须检查夹具的清理状况以保证存在自由滑移表面。在低温下应使用合适的润滑剂或不用润滑剂以防止任何夹具对试验结果的影响。在试验时应将热电偶与试验用试件表面接触。在到达试验温度后通常应该采用 5 ~ 10 min 或由实际试验情况所确定的时间作为冷透时间。应该经常注意，要具有适当的安全设备以预防冷灼伤。如果使用 LN_2 或 LCO_2 来冷却环境箱时，必须谨慎小心，以确保不要耗尽室内氧气。

(2) 高温环境试验

完成在高温环境温度下的试验时，下面的问题是必须考虑的：可能需要特殊的夹具以便适应高温；在进行一个试验项目之前应该评估胶黏剂失效的可能性和试验试件过于干燥的可能性；可能要求特殊的润滑剂以防止由于粘住或凝固所引起的固定作用；必须使用所要求温度下的特制仪器以保证记录数据的有效性；在试验期间可能要求特定的应变计或背衬材料以便能经受住试验期间的高温；可能要求对仪器在试验温度下进行附加的标定。

一般应用的高温试验环境温度可到达 180℃，和低温试验一样，必须加热在环境箱中的试验装置并使其稳定在试验温度下；带有夹具的试件或仅是试件的加热通常在电加热箱内完成，并且在试验前也要达到稳定。确定热透时间的方法和低温情况类似。试验中应控制加热速率使热冲击和出现损伤和/或微裂纹的可能性最小。过快的加热速率还可能引起试验用试件或胶黏剂的炭化或熔融。在滑移面上应该使用合适的润滑剂，例如二硫化钼，以保证试验夹具自由移动。

对中等试验条件，即低于 93℃，持续时间短的试验可选择控制湿度的环境箱。当进行高于 93℃的试验时，精确的湿度控制是不切实际的，试件的干燥情况要受到关注，特别是在疲劳试验情况下。如果试验状态要求是干燥的，在达到试验温度后的标准热透时间可以是 5 ~ 10 min；若试验状态要求是潮湿的，试验前的热透时间要短，一般要小于 3 min，以防止试验用试件过分干燥。

在高于 180℃温度下进行的试验，必须使用为高温而设计的专用的应变计和应变计胶黏剂、引伸计和夹具。需要用能承受特殊高温的加强片材料和加强片胶黏剂以预防加强片的失效。

4　数据处理方法

4.1　异常数据筛选及处理

异常数据就是在数据集中比大多数其他观测值低很多或高很多的观测值。异常数据经常是由于记录错误、试验环境条件设置错误或不可忽略的试件缺陷等造成的。数据必须例行进行异常数据筛选，可采用最大赋范残差（MNR）方法来对异常数据进行定量的筛选。

(1) 最大赋范残差

最大赋范残差检验是识别数据集中异常数据的一种筛选方法。如果某值与样本标准差的绝对偏差太大，则被认为是异常数据。MNR 方法一次只能检测一个异常数据，因此其显著性水平属于单次结果。

假定 x_1，x_2，…，x_n 表示大小为 n 的样本中的值，$\bar{x}$ 和 s 表示样本平均值和样本标准差。MNR 统计量为最大样本绝对偏差除以样本标准差：

$$\mathrm{MNR}=\frac{\max|x_i-\bar{x}|}{s}\quad(i=1,\ 2,\ \Lambda,\ n)\qquad(15.1\text{-}1)$$

比较 MNR 值与式（15.1-2）中的样本大小为 n 的临界值。如果 MNR 小于临界值，则样本中未检查出异常数据；否则与最大的 $|x_i-\bar{x}|$ 值关联的数值公布为异常数据。

$$C=\frac{n-1}{\sqrt{n}}\sqrt{\frac{t^2}{n-2+t^2}}\qquad(15.1\text{-}2)$$

式中，t 为自由度为 $n-2$ 的 t 分布的 $[1-\alpha/(2n)]$ 分位数，α 为显著性水平，推荐的显著性水平 $\alpha=0.05$。

如果检查出异常数据，则从计算中忽略该值并再次使用 MNR 方法。重复该过程直至检查不出异常数据。注意对样本进行第 j 次异常数据检查时，采用样本大小 $n-j-1$ 计算平均值、标准差和临界值。必须注意：对于小样本，该方法可能并不适用。例如包含 5 个或 6 个数据的样本，该法可能将大多数数据识别为异常数据，特别是当其中两个或多个数据相等时，此时采用目视检查数据的变异性即可。

(2) 异常数据处理

检出异常数据后，应当根据物理的迹象识别其原因。一旦完成了物理迹象的搜索而不成功，则开始判断的过程。下面列出一些可作为抛弃异常数据的依据。

1) 材料（或一个组分）超出了规范的标准；

2) 一个或多个板件或试件制造参数超出了规定的容差范围；

3) 试验件的尺寸或取向超出了规定的容差范围；

4) 在试验件中检测出（不是所研究的）缺陷；

5) 在试件的吸湿预处理中出现错误（或者浸润处理参数超出了规定的容差范围）；

6) 以某种特定并可确认的方式不适当地设置了试验机和/或试验夹具；

7) 以某个特定并可确认的方式不适当地安装了试验件；

8) 试验参数（速度、试验温度等）超出了规定的范围；

9) 试验过程中试验件在夹头内打滑；

10) 试验件的破坏模式不是试验所要求的模式（加强片脱落、非预想的弯曲、在测试段以外破坏等）；

11) 验证产生异常数据的可疑条件而进行的试验；

12) 没有适当进行归一化的数据。

当检测出一个异常值时，这本身可能是、也可能不是一个要关注的问题。如果把它夹杂在数据中并不影响基准值的计算，并且没有导致其他的工程问题，则可简单地将其保留而不再加以考虑。

对于单个数据集中有一个异常值，如果还有附加数据集可用，首先考虑并确定所考察的异常值是否在其他数据集的

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

非异常值范围内。如果它在其他数据集的非异常值范围内，推荐将此异常值保留。

如果单个数据集中的异常值也超出了其他数据集的非异常值范围，下一个选择就是从与原异常值数据所对应的相同零件或板件中取出试件并重新试验，以获得重新试验的数据。如果重新试验的数据拒绝这异常数据，可以用这个重新试验的数据集替代原先的整个数据集，然后把这替换的数据集和其他的数据集相联合。如果重新试验的数据依然存在异常值，则保留原先的数据，并将其和其他的数据集进行联合，也可以把这个重新试验的数据集增加到数据总体之中。无论是否更换原先的数据，接着都要检查联合数据集的异常值。如果在联合数据集中没有检测出异常值，则无需对其进行删除。

4.2 数据归一化

复合材料的大多数材料性能和增强体与基体的相对比例有关。在表征连续纤维增强复合材料性能时，如果所试验的试验件具有不同的纤维体积含量，这些计算或直接比较可能是不正确的。归一化是把原始试验值修正成相对于（规定的）某个单一纤维体积含量的数值。对很多沿增强纤维方向测量的复合材料性能[●]，性能与纤维体积含量之间的关系基本上是线性的。这就有可能把某些测量的性能修正到某个固定的基准纤维体积含量，得到归一化性能值。以下各小节将讨论归一化的理论、方法和实际应用问题。

（1）归一化理论

受增强纤维控制的力学性能与层压板中的纤维体积含量有关。在常用的“混合定律”模型中假定，0%纤维体积时单向层压板的0°拉伸强度等于基体的拉伸强度，而在100%纤维体积时等于纤维束的拉伸强度。因此忽略高纤维含量时贫脂的影响，纤维体积含量和层压板极限强度在整个纤维/树脂比例范围内是线性关系，这是由于在试件横截面内纤维体积百分比与纤维面积百分比是相同的。预期拉伸模量的情况也是如此。这样，具有不同纤维体积含量的试验件，其纤维控制的性能随纤维体积含量线性变化。

有两个因素可能使层压板纤维体积含量产生变化：相对于纤维总量的基体树脂总量（树脂含量）和孔隙率。这些因素导致由材料之间、批次之间、板件之间，甚至是一个板件内试件之间纤维体积含量的变化。为了数据分析可对材料、批次、板件和试件进行比较，必须把纤维控制的性能数据修正到一个公共的纤维体积含量基础上。如果不这样，将在数据中引入附加的变异源，可能导致错误的结论。数据归一化的过程试图消除或减少纤维控制性能的变异性。

（2）归一化方法

因为理论上纤维控制的强度与刚度性能随纤维体积含量线性变化，首先一个显见的方法就是用适当的方法（基体溶解、燃烧、光学技术等）确定试验件真实的纤维体积含量，并利用一个（选取或规定的）公共的纤维体积含量比值把原始数据修正为实际值，如式（15.1-3）所示：

$$归一化值 = 试验值 \times \frac{FV_{归一化}}{FV_{试件}} \tag{15.1-3}$$

式中，$FV_{归一化}$为规定的或选择的公共纤维体积含量；$FV_{试件}$为试件的真实纤维体积含量。

虽然该方法是最为直接的方法，但有很大的局限性。最严重的不足是，通常并不测量每个单独试验件的纤维体积，最多从每块试验板件取有代表性的一片，来估计板件的平均纤维体积含量。由于树脂在成形过程中的运动和其他原因，一个板件内的树脂含量可能变化很大，从这个板上切割出来的所有试件其纤维体积含量可能不一样，其结果就不可能对每个单独的试件进行精确的归一化。

首选的数据归一化方法需要根据纤维体积含量和层压板固化后单层厚度之间的关系，考虑各试验件之间纤维体积的变异。层压板的纤维体积含量是树脂含量和空隙含量的函数，对于给定的空隙含量和纤维面积重量，板件固化后的单层厚度只取决于树脂含量。这种依赖关系就能够用各个试验件的单层厚度对该试验件进行归一化。图15.1-10给出了固化后单层厚度和纤维体积含量关系的一个例子，对于结构复合材料来说，一般纤维体积含量范围在0.45和0.65之间，单层厚度和纤维体积含量可以被看成线性关系。通过计算，新的归一化值可表示为：

$$归一化值 = 试验值 \times \frac{1\,000 FV_{归一化} CPT_{试件} \rho_f}{FAW_{批次}} \tag{15.1-4}$$

式中，$FV_{归一化}$为规定的或选择的归一化纤维体积含量；$CPT_{试件}$为真实试件单层厚度（试件厚度除以铺层数），mm；ρ_f为纤维密度，g/cm³；$FAW_{批次}$为批次平均纤维面积重量，g/m²。

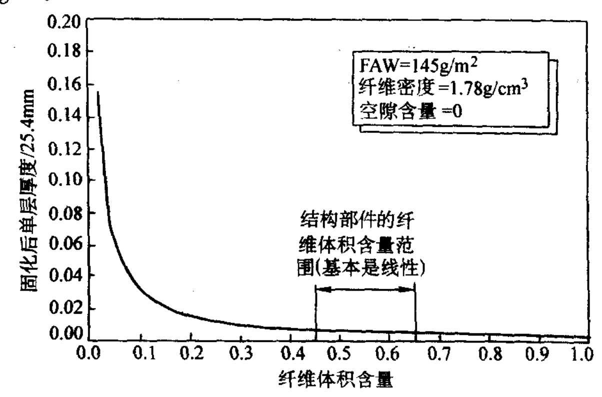


图15.1-10 固化后单层厚度与纤维体积含量相互关系例子

另外一种混合方法同时采用了用试验方法得到的单个试件厚度和纤维体积的数据。这个方法由式（15.1-5）给出：

$$归一化值 = 试验值 \times \frac{CPT_{试件}}{CPT_{批次平均}} \frac{FV_{归一化}}{FV_{批次平均}} \tag{15.1-5}$$

式中，$CPT_{试件}$为真实试件单层厚度（试件厚度除以铺层数），mm；$CPT_{批次平均}$为批次平均固化后单层厚度，由很多板件或试件厚度测量值计算得出，mm；$FV_{归一化}$为规定的或选择的归一化纤维体积含量；$FV_{批次平均}$为批次平均纤维体积含量，由批次内板件大量试验确定的纤维体积计算得出。

在式（15.1-5）中，首先用试件单层厚度把试验值修正到批次平均单层厚度。这基本上把数据归一化到一个公共的纤维体积含量——大概为批次平均纤维体积含量。然后进一步修正式（15.1-5）的第二个比值，把批次平均纤维体积含量修正为归一化的纤维体积含量。当没有纤维面积重量的情况下，这个方法是有用的。但是这个方法需要另外一个假设，即用于试验确定批次平均纤维体积含量的试件，具有等于$CPT_{批次平均}$的平均单层厚度。通常的情况不是如此，因为批次平均固化后单层厚度可能是由大量板件的很多测量值确定的，而批次平均纤维体积含量则可能是由比较少的试件得出。如果仔细地选择纤维体积的试件使其代表批次的单层厚度，则可成功应用这个方法。

4.3 数据等价性与汇集

数据等价性评估包括数据汇集的评估和材料等价性评

● 即所谓“纤维控制的”性能。

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

估。通常情况下，为了得到一个较大母体以更具有事物的代表性，非常期望能把不同子母体（subpopulation）的试验数据进行汇集。同样希望的是，能够证明没有基准值的一种材料等价于另一种已经建立了基准值的材料，从而可以用已有基准值材料的性能代替预选材料的性能数据进行设计，避免大量的重复性能试验。这两种情况中，前者要评价来自两个不同子母体的数据是否足够相似而能够加以联合，后者则需评价两种材料是否足够相似而可用其数据进行设计。二者都需要采用统计的方法，检查各种关键性能在两个数据母体中的数据统计量，来评定两个子母体之间的相似性与差异。

在确定统计的等价程度以前，必须满足基本工程考虑，两种材料应该具有相同化学成分、微结构和材料形式族系。在某种程度上，这一准则与具体应用有关。例如，对于来自同样基体和相似纤维的两个复合材料体系的性能数据，如果纤维/基体的界面明显不同，即使其纤维具有相似的模量和拉伸强度，也可能不准许将其进行汇集。通常，对仅仅由于前驱体制造或材料工艺有较小改变而出现差异的数据集，也要考虑其数据等价性问题，例如：组分或组分制造工艺中的细小变化；由不同部件制造商加工的同样材料；同一制造商在不同地方加工的同样材料；工艺参数的细小改变；以上情况的组合。

目前，数据等价性的统计方法假定，在各试验室之间和在试验室内部，其试验方法的差异是可以忽略的。当这个假设不成立时，这种由试验方法导致的人为变异性，会大大削弱这些统计方法对两个不同数据集进行有意义对比的能力。

在经过数据等价性评价之后，可以把来自不同制造商、同一制造商在不同地方或同一制造商在工艺稍有改变时生产的材料等相似但不等同的数据集汇集，建立更多的材料基准值。

5 试验报告要求

试验报告的内容包括以下各项的部分或全部：

1) 试验项目名称；
2) 试样来源及制备情况，材料品种及规格；
3) 试样编号、形状、尺寸、外观质量及数量；
4) 试验温度、相对湿度及试样状态调节；
5) 试验设备及仪器仪表的型号、量程及使用情况等；
6) 试验结果：给出每个试样的性能值、算数平均值、标准差及离散系数，必要时，还要给出每个试样的破坏情况；
7) 试验人员、日期及其他。

编写：张佐光（北京航空航天大学）

第2章　推荐的试验矩阵与试验要求

按照数据的使用，材料性能试验可以归为以下5类：筛选、取证、验收、等效性和结构证实。由于结构证实试验与具体结构有关，本章只给出用于前面4类试验用的试验矩阵建议。考虑到我国现行的试验标准与美国ASTM标准有较大的差距，而且有些试验尚未建立适用的标准，因此建议优先考虑使用ASTM的现行标准。

1　筛选材料的试验矩阵

筛选的目的是为了揭示新的候选材料体系的关键力学性能属性和/或不足之处，同时又使试验量为最小。对具体的复合材料体系，筛选过程确定其关键的试验和环境条件，以及任何其他的特殊考虑。合适的试验矩阵设计，可使其与现有产品使用的材料体系进行对比。

筛选试验矩阵设计的一般方法是选择关键的静力试验项目来提供足够的数据，以便评定单层和层压板级的刚度和强度平均值。单层级的试验提供通常在经典层压板点应力分析使用的材料本身的刚度和强度性能，包括拉伸、压缩和剪切载荷。另外，还要在严重的环境下进行单层级的拉伸和开孔压缩试验。层压板级的试验对与应力不连续（如紧固件孔、螺栓挤压或冲击损伤）相关的使用情况，提供进行筛选的强度数据。一些附加的层压板级试验，则用于提供筛选的刚度数据，以便验证通过经典层压板理论，用单层数据来预计层压板的刚度。这些试验一般都在室温下进行，而环境的影响则用关键的单层级拉伸和开孔压缩试验来进行估计。

1.1　力学性能筛选

表15.2-1是一个推荐的力学性能筛选试验矩阵，这个试验矩阵是为环氧树脂基树脂体系建立的，但对其他的材料体系也有用。在这个筛选试验矩阵中，0°轴向拉伸试验考察纤维控制的性能，而0°轴向压缩试验则监测纤维/基体之间的相互作用，它们提供了静强度和刚度性能。±45°的拉伸试验件则用来评定基体的特性，确定剪切模量和有效剪切强度。最后，用静压痕试验评定其损伤阻抗，而用冲击后压缩试验来评定其损伤容限。试验在3种环境条件下进行：低温大气环境（CTA）、室温大气环境（RTA）和高温湿态（ETW）情况。推荐这些试验状态是基于目前所用环氧树脂体系复合材料的结果，这些试验结果表明：CTA环境对纤维控制的性能最关键，ETW环境对基体控制的性能最严重。ETW试样要处理，使其达到在所规定相对湿度下的吸湿量平衡状态。

1.2　对高温材料体系的力学性能筛选

表15.2-2给出了一个用于高温聚合物基复合材料的典型力学性能试验矩阵，为了在评估的筛选阶段能恰当地评定高温聚合物基复合材料的耐久性，对表15.2-1作了一些变化。试验矩阵可以依据研究的目的作改变，但重要的是要评定所有的曝露状态。

在进行力学试验评定前，必须评定预浸料的物理和化学性能。要仔细检测试验用层压板的孔隙率、干态及湿态的玻璃化转变温度 T_g。所推荐的力学试验包括了纤维控制的性能、界面/树脂控制的性能和损伤阻抗性能。高温静力试验情况的温度，应该低于该材料体系的湿态玻璃化转变温度 T_g。

湿态的曝露状态为71℃/85% *RH*，直至达到平衡吸湿量。很重要的一点是，在高温湿态试验中要测量试件的干燥情况，并保持其为最小。

热氧化稳定性（TOS）试验应该至少进行1 000 h，应该在试验至规定的100 h，250 h，500 h，750 h和1 000 h的时间间隔，测量其质量损失，这个试验给出了材料的氧化速率。

表15.2-1　复合材料静强度筛选试验矩阵

试验内容	试验件数量			评价重点
	CTA	RTA	ETW	
单层：				
0°拉伸	3	3	3	纤维性能
0°压缩		3		纤维/基体相互作用
±45°拉伸		3		纤维/基体相互作用（0°/90°剪切——单层）（±45°——层压板）
层压板：				
开孔压缩①		3	3	应力集中
开孔拉伸①		3		应力集中
螺栓-挤压①		3		挤压
静压痕②				损伤阻抗
冲击后压缩③		3		损伤容限

① 紧固件孔的影响。
② 按ASTM D6264。
③ 按ASTM D7136和ASTM D7137。

表15.2-2　高温聚合物基复合材料试验矩阵

力学性能	干态试验温度			湿态①	TOS②	热循环③
	最低温度	24℃	ET1	ET1	ET1	ET1
拉伸	3	3	3		3	
压缩或开孔压缩OHC		3	3	3	3	3
面内剪切		3	3	3		3
冲击后压缩		3	3		3	3

① ET1高温试验温度应低于材料体系的湿态玻璃化转变温度。
② 应在高于ET1但低于材料体系的干态玻璃化转变温度 T_g 的情况下，至少进行层压板热老化1 000 h，或在代表1 000 h曝露的加速试验状态下进行热老化。应记录质量损失与时间的关系，即记录100 h，250 h，500 h，750 h，1 000 h情况下的质量损失。在曝露后应进行显微镜观察。试验件的机械加工应在曝露后进行。
③ 从最低温度到高于ET1但低于材料体系干态玻璃化转变温度 T_g 的温度下，对层压板进行热循环试验。试验至少进行500次热循环。试验后测量微裂纹的密度。在曝露后再将层压板加工成试验件。

热循环试验应该至少要进行500次。试验的目的，不仅是要确定是否会出现微裂纹，并要确定微裂纹的开裂速率。试验的最低温度应该代表在使用中可能出现的最低值，例如，对飞机结构为-55℃。

对TOS试验和热循环试验，其最高曝露温度应在材料体系的湿态玻璃化转变温度 T_g 和干态玻璃化转变温度 T_g 之间。如果最高曝露温度低于湿态玻璃化转变温度 T_g，试验可能不足以区分，同时可能需要更长的曝露时间。当曝露温度高于材料体系干态玻璃化转变温度 T_g，通常会得到在低

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

于干态玻璃化转变温度时不会出现的一个不真实的损伤机理。在对试验件进行机械加工前，应对层压板进行孔隙率和有无分层的无损检测。为了了解与具体曝露情况相关的损伤机理，还应进行显微镜观察，其中包括测量微裂纹的密度。

1.3 液体敏感性的筛选

过去关于结构复合材料曝露在使用中通常遇到的相关液体（除了水和湿气）中的问题，并不是主要关注的事情，这是因为大多数结构复合材料都是以环氧树脂为基体的，它本身对液体有很好的抗力。通常，采用环氧树脂时，其所允许的因吸收大气中的湿气而导致的性能降，已足以覆盖其他相关液体（例如燃油、液压油等）所可能引起的性能降。虽然在有强酸介质时环氧树脂体系出现加速退化的问题，但大多数工作液体，例如清洁剂和液压油，在本性上是碱性的。但环氧树脂对二氯甲烷（各种油漆清除剂中的一种共同成分）缺乏抗力则是个例外。二氯甲烷还会不断地侵蚀其他的结构聚合物。因而，通常不允许在聚合物基的复合材料上使用化学除漆剂。

鉴于以上的考虑，同样重要的问题是，需要评估新聚合物材料对其可能接触的各种液体的阻抗。很多新的环氧树脂都有一些添加的组分，以改善其韧性等性能，添加的组分可能会影响环氧树脂对溶剂的阻抗。现在还使用了或正在考虑使用很多其他一些聚合物，它们都具有不同的溶剂敏感性。

使用温度较高的树脂体系，例如双马来酰亚胺（BMI）和聚酰亚胺，容易因高碱性液体的作用而退化。在有高浓度氢氧化物的离子积聚时，这两种聚合物都容易出现功能酰亚胺环的分裂。由于大多数航空公司所用的清洁剂和液压油在实质上是碱性的，其次因为氢氧化物的离子在碳纤维与活性金属之间电耦合时，在树脂边界上局部生成从而引起降解，因此这是个重大的问题，应该用专门的设计，来满意地处理这个电化学腐蚀问题。通常，把这些材料曝露在碱性的溶液中可能是十分偶然的，因而这也就可能不是个问题。

可能曝露在有害液体环境时，推荐用以下的评估程序，来评定聚合物树脂体系对此应用情况的适用性。

评估中应当考虑到飞机结构对液体的不同曝露程度。推荐两种液体曝露分类，对每类列出了液体的例子：

类别Ⅰ为有可能储存或将与材料长期接触的液体，包括JP-4发动机燃油、JP-5发动机燃油、JP-8发动机燃油、液压油、PAO（Poly Alphaolefin）冷却液、发动机润滑油、乙烯乙二醇/尿素除冰液、机油箱水、二氯甲烷氯化物和SO_2/盐喷剂等。

类别Ⅱ为涂上后擦去（或蒸发）或不会与材料长期接触的液体，包括碱性清洁液、MEK洗涤液、干洗溶剂、烃洗涤液、聚丙二醇除冰剂和异丙醇除冰剂等。

对每一类用不同的曝露程度，在试验或评价其重量损失前通过浸润进行曝露：对类别Ⅰ，应将材料浸润在液体中，直到重量增益达到平衡（饱和）（除了机油箱水腐蚀试验）。对类别Ⅱ应将材料在液体中浸润15天，以确定最坏的影响。然后进行一些较真实情况的模拟试验，包括意外延长曝露等。

应当进行力学试验和物理试验。在力学试验中，应当包括对准各向同性铺层的开孔压缩试验和±45°拉伸试验。开孔压缩试验与设计许用值有重要的关系，且对基体的退化很敏感。±45°拉伸试验通常被工业界用来比较基体的性能，它对鉴别“潜在的”有害液体很敏感。它提供了保持必需的剪切刚度的一种指标，以保证树脂到纤维的性能传递是可接受的。虽然材料刚度损失的准则与材料和应用情况有关，通常认为剪切模量比未曝露时低20%～40%就是重大的，从而需要进一步研究。室温和最大使用温度下曝露后的试验，最少要试验5个试件。其试验结果应当与未进行曝露情况进行比较。

对开孔压缩试验和±45°拉伸试验的一种较经济的替代办法，是层间剪切试验或短梁剪切试验，这些试验件易于制造、加工、浸润处理并进行试验。虽然短梁强度试验与设计性能无关，但它对基体的退化敏感，因而可以作为材料评价的一个有价值的指标。和±45°拉伸试验一样，应把室温和最大使用温度下曝露后的试验结果，与未进行曝露情况进行比较，以获得液体曝露的影响。

物理试验中应当包括称重以测量质量变化，显微照相来检查微裂纹，以及可能时包括用扫描电子显微镜检查表面银纹。相对于前者，应当注意的是，因为显然已经达到了饱和状态，接下来未必就会自动终止进一步的性能退化。特别是当涉及到新树脂体系时，应当进行长期曝露于关键液体情况的试验。因为涉及长时间的曝露，这些试验应当在评估过程的早期就开始进行。

过去的程序是，如果已经证实水或湿气是使性能退化最严重的液体，则在随后的设计试验中，将不包括有别于吸湿处理的其他各种液体曝露试验。

对于涂上后擦去的类别Ⅱ液体，其程序有些差别，因为水不是一个良好对照物。因此，推荐一个具有已认可使用经历的树脂作为对照。

2 材料取证试验矩阵

2.1 预浸料试验矩阵

表15.2-3给出了推荐用于预浸料材料的试验矩阵。本表是基于热固性基体得到的，对热塑性基体需要进行修正。

表15.2-3 由材料供应商和主承包商进行的推荐的物理和化学性能试验

试验性能	建议的试验方法①	每批次的试验数量②	试验总数
树脂含量	GB 7192 或 ASTM D 3529	3	15
挥发分含量	GB 6056 或 ASTM D 3530	3	15
凝胶时间	GB 5259 或 ASTM D 3532	3	15
树脂流动性	GB 5260 或 ASTM D 3531	3	15
单位面积重量	③	3	15
吸湿量	③	3	15
黏性	③	3	15
HPLC（高效液相色谱法）	③	3	15
IR（红外光谱法）	③	3	15
DMA（树脂浇注体的动态力学分析）	③	3	15
DSC（差示扫描量热法）	③	3	15
RDS（流变动态光谱法）	③	3	15

① 在制造预浸料以前，对试验方法进行协调和统一。
② 对5批预浸料材料，每一批都应进行试验。
③ 试验方法待定。

2.2 单层试验矩阵

表 15.2-4a 和表 15.2-4b 中，给出了推荐的物理和力学性能试验矩阵，供单层级材料的统计评定。

表 15.2-4a 固化后单层物理性能试验

物理性能	建议的试验方法	每批预浸料的试验数量①	试验总数
纤维含量	GB/T 3366 或 ASTM D 3171	3	15
树脂含量	GB/T 3855 或 ASTM D3171	3	15
密度	GB/T 1463 或 ASTM D 792	3	15
固化后单层厚度	—	10	50
玻璃化转变温度（干态）②	—	3	15
玻璃化转变温度（湿态）②	—	3	15

① 对 5 批中的每一批都应进行试验。

② 干态试验件是指“制造状态”的试验件，它们一直被放置在环境受控试验室的大气环境中。湿态试验件被放置于湿热环境箱中进行环境调节，直至达到承包商和购买方一致同意的平衡吸湿量后，再将它们放入热密封的覆铝聚乙烯袋中，直至进行试验时才取出。进行试验的方式，应使试验件内的吸湿量保持到承包商和认证部门一致同意的水平。

表 15.2-4b 所示的力学性能试验矩阵，是基于对每种性能在每种条件下至少 30 个试验的要求（至少 5 批，每批至少 6 个数据）以在确定 B 基准性能时进行参数和/或非参数的分析。如果承包商和采购方或认证当局能取得一致，较少的试验或批次也是可接受的。

表 15.2-4b 固化后单层力学性能试验

力学性能	试验方法①	每批预浸料的试验条件②和数量③			试验总数
		最小温度干态	室温干态 RTD	最大温度湿态	
0°拉伸（经向）	GB/T3354 或 ASTM D3039	6	6	6	90
90°拉伸（纬向）	GB/T3354 或 ASTM D3039	6	6	6	90
0°压缩（经向）	HB548 或 ASTM D6641	6	6	6	90
90°压缩（纬向）	HB548 或 ASTM D6641	6	6	6	90
面内剪切	GB/T3355 或 ASTM D3518	6	6	6	90
0°短梁剪切	GB/T3357 或 ASTM D2344		6		30
					480

① 进行最低和最高温度的试验时，其温度误差应在名义试验温度的 ±3℃范围内。名义试验温度应由承包商与认证方一致认可。干态试验件是指“制造状态”的试验件，它们一直放置在环境控制试验室中的大气环境中。湿态试验件是指先被放置在湿热环境箱中，直至达到承包商和购买方一致同意的平衡吸湿量才从箱中取出的试验件。这些试验件被放置在热密封的覆铝聚乙烯袋中，直至进行试验时才取出。进行试验时，应将试验件中的吸湿量保持在承包商和认证部门一致同意的水平。

② 对 5 批中的每一批都应进行试验。

③ 短梁剪切只用于筛选和质量控制。

2.3 纤维缠绕材料试验矩阵

在表 15.2-5 所示的试验矩阵中，包含了所建议的纤维缠绕结构的力学性能试验。

对纤维缠绕采用关于单向材料性能的层压板试验件，用于纤维缠绕结构的设计和分析。然而，还没有描述这种方法的统一标准。

一个主要的问题是，采用圆柱形还是采用矩形的缠绕芯。如果采用圆柱形缠绕芯，芯子的直径是一个因素，直径越大，则在将层压板从芯子中取出并展平进行固化时，其剪切的影响越小。如果芯子是矩形的，则主要问题是如何在缠绕时拉紧纤维。

对纤维缠绕层压板，下列问题一直被关注研究着：

1）用热压罐固化还是非热压罐固化；

2）是在固化以前还是以后切割纤维；

3）在缠绕芯子上固化，还是取出后在其他的模具上固化；

4）是否使用均压板；

5）是缠一层、切开并铺贴，还是在切开前缠绕到所需厚度。

目前，缠绕制造商似乎是用与最能模拟最终产品所用的工艺技术，来制造板件。

表 15.2-5 纤维缠绕材料性能试验

力学性能① 试验条件	建议的试验方法	每批预浸料的试验条件和数量②			试验总数
		最低温度干态	RTD	最高温度湿态	
0°拉伸	ASTM D 3039	6	6	6	90
90°拉伸	ASTM D 5450	6	6	6	90
0°压缩	ASTM D 3410（方法 B）	6	6	6	90
90°压缩	ASTM D 5449	6	6	6	90
面内剪切	ASTM D 5448	6	6	6	90
层间剪切	ASTM D 5379	6	6	6	90
					540

① 对 5 批中的每一批都应进行试验。

② 进行最低和最高温度的试验时，其温度误差应在名义试验温度的 ±3℃范围内。名义试验温度应由承包商与认证方一致认可。干态试验件是指“制造状态”的试验件，它们一直放置在环境受控试验室中的大气环境中。湿态试验件是指先被放置在湿热环境箱中，直至达到承包商和购买方一致同意的平衡吸湿量才从箱中取出的试验件。这些试验件被放置在热密封的覆铝聚乙烯袋中，直至进行试验时才取出。进行试验时，应将试验件中的吸湿量保持在承包商和认证部门一致同意的水平。

3 材料验收试验矩阵

验收试验（acceptance testing）也称为材料进料检验（material receiving inspection）、来料检验（incoming material inspection）或原材料质量控制试验（raw material quality control testing）。它用于检测预浸料批料中大的变异和不希望的高性能或低性能。这里介绍的程序和验收标准，旨在为建立材料和工艺规范提供指南，进行质量控制。应当按已有的经验教训对材料和工艺规范进行修订，以反映特定材料体系和生产环境的质量保证需求。本节提供了一些试验方法，它们是飞机机体制造商通常使用的方法，因而，可能没有包括进行适当质量保证所需的每种方法，MIL－HDBK－17 中包括了有关这方面的更多信息。这些来料检查的程序不允许材料体系

或制造工艺有任何的改变，材料体系和制造工艺必须与原始取证时所用者相同，或者，如果已经证实了材料的等效性，则它必须与材料等效性检验时所用者相同。

各个飞机机体制造商的验收试验要求可能不同。在表15.2-6和表15.2-7中所述的试验，应当由材料供应商、飞机机体制造商或由他们二者共同来完成。随着使用和信心的增加，可以根据与材料制造商和相应适航代表之间合作的情况，修改来料检测试验。在这个情况下，必须有特殊的程序，以保证检出在运输中将预浸料曝露于外界环境的有害问题。通常要把对统计过程的控制放在适当的位置以支持授权的机构。此外，除了周期性抽样外，必须由一个独立的机构来进行年度的材料性能验证，以检验对材料的过程控制。通常授权是分阶段进行的，它可能涉及对材料供应商的试验的几个逐渐增加的信赖程度。应当指出，这种试验提供了保证，使 OEM（原始设备制造商）板的制造和运输状态不会影响材料的性能，同时也确认，材料制造商的处理过程是受控的。

表 15.2-6　关于物理、化学、和热力性能的验收试验矩阵（仅为建议）

试验的性能	试验方法		试件数量
	ASTM	SACMA	
树脂含量	D 3529，C 613 D 5300，D 3171	RM 23，RM 24	3
空隙含量	D 3530	—	3
凝胶时间	D 3532	RM 19	3
树脂流动性	D 3531	RM 22	3
纤维面积重量	D 3776	RM 23，RM 24	3
IR（红外光谱）	E 1252，E 168	—	3
HPLC（高精度液相色层分离法）①	—	RM 20	3
DSC（差示扫描量热法）	E 1356	RM 25	3

① MIL-HDBK-17-1F 的 5.5.1 和 5.5.2 节说明了详细的方法，可用于从预浸料中提取树脂和进行 HPLC 试验。

表 15.2-7　关于固化后单层物理性能的验收试验矩阵（仅为建议）

物理性能	试验方法	试件数量
固化后单层厚度	SACMA RM 10R	见注②和③
玻璃化转变温度（干①）	SACMA RM 18	①

① 干试件是制造状态的试件，试件一直保持在环境可控的试验室内大气条件下。

② 对每个试验板必须进行。

③ 测量面的类型应当与在原始材料取证时所用者相同，否则应当考虑由于测量面所引入的差值。

对于验收试验，不必关心处理循环之间或板与板之间的变异。在表 15.2-8 试验矩阵中，其所用的板可以在一个固化循环中处理。

材料和工艺规范中，通常定义了目视可见缺陷的验收标准；然而，当把它们用于验收试验时就显得相当不便，因为，为保证质量而去打开每一卷预浸料是不现实的。这个检查的过程，通常就留交负责切割和铺叠预浸料的人员去完成。必须对这些人员进行训练，使其熟悉预浸料的目视检查技术。在表 15.2-9 中列出了某些普通类型的缺陷，以及其相应的验收标准。

表 15.2-8　关于固化后单层性能的验收试验（仅为建议）

试验	引用的方法	每个试验条件的试件数	
		RTD①②	ETW①②
0°(经向)拉伸强度	ASTM D3039	0~2	—
0°(经向)拉伸模量及强度	ASTM D3039	3	—
90°(纬向)拉伸强度③	ASTM D3039	0~2	—
90°(纬向)拉伸模量及强度③	ASTM D3039	3	
0°(经向)压缩强度	SACMA SRM 1	—	3~5
0°(经向)压缩模量	SACMA SRM 1	3	—
90°(纬向)压缩强度③	SACMA SRM 1	—	3~5
90°(纬向)压缩模量③	SACMA SRM 1	3	—
短梁剪切	ASTM D 2344	3~5	—

① 可以使用应变片或适当的引伸计。

只需要一批预浸材料（试验温度 = 21℃ ± 5.5℃，吸湿量 = 制造状态）。

② 干试件是指制造状态，即一直放在环境受控试验室中的室温条件下的状态。

③ 当设计依赖于该性能时，对单向材料（带）形式是必需的。

表 15.2-9　预浸料的目视可见缺陷及其验收标准（仅为建议）

缺陷	定义	接受水平
纤维排列	经向纤维与纬向纤维偏离直线的情况，以布的织边为基准。通常仅对织物确定这类缺陷，因为很难对单向形式确定纤维的排列情况	每英尺小于 0.25 in（1 in = 25.4 mm）
纤维断裂	断裂、损伤或不连续的纤维	对单向形式，每平方英尺小于 0.1 in 宽 对织物形式，每平方英尺面积少于 1 根纱
夹杂	异物/颗粒	不允许有夹杂
绒球	夹杂到预浸料内的松散纱团或纱球。绒球出现的原因，是在预浸料制造过程中有个别纱被磨损或拉断	在任一平方英尺面积内，小于 1 in^2。任何绒球的厚度不得大于预浸料厚度的 50%
背衬膜缺陷	在预浸料和背衬膜/分离膜间出现分离的情况。这可能是缺乏黏性的迹象，可能在切割或铺叠的过程中出问题	有待材料和工艺的工程及生产人员确定
皱折	在背衬膜上出现的层皱折	不允许

试验的频率应当与所收到预浸料卷数有关。表 15.2-10 给出了几个典型测试频率与所收到预浸料卷数的关系。随着信心的增加，试验的频率可能下降。然而，所保留的试验必须足以保证材料能满足或超过工程的要求。

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

表 15.2-10 验收试验的试验频率

所收到的卷数	试验频率
1~10	1 随机选择的卷
11~30	2 从第一卷和最后一卷
31~60	3 从第一卷和最后一卷，以及随机选择的卷
61~90	4 从第一卷和最后一卷，以及其他随机选择的卷
90 以上	从第一卷和最后一卷、以及其他随机选择的卷，每增加 40 卷，增加一次试验

4 替代材料等效性试验矩阵

4.1 替代的复合材料供应商的取证

这些指南适用于下列情况：由一个供应商提供的一种复合材料体系已经获得认证，但需要或想要对替代的材料体系和/或材料供应商进行认证。这种方法假定，对原有材料已建立了大量的数据和经验（对替代体系则没有），并已从这些数据和经验建立了力学性能的统计基准值。另外还假设，为对产品进行认证和证实它的性能，已经做了一些更高级别的试验。

本指南不能覆盖诸如由 E-玻璃纤维换为芳纶纤维这样的巨大变化，关心的重点是那些符合原来材料规范的材料。纤维品种的改变或类似的替换，被看作是一种主要的修改或重新设计，并认为工艺和工装的改变也超出了本节的范围。

（1）目标和方法

对一种替代材料进行认证时，其最终目的是要能将它取代原来的材料体系，而不致对制造或结构性能带来影响。为实现这一目标，需要定义在诸如成形、制造和使用等不同阶段，控制性能的那些关键材料参数。其理想情况是，在材料组分或单层的级别上，通过测量和比较一些参数，像化学成分、纤维强度、基体强度和复合材料强度等，来进行这样的评价。这在将来也许是可能的，但用目前的技术还达不到。

成功地对一种替代材料取得认证，这本身还不足以允许将它与原来的材料混合使用，来制造同一个给定的部件。不推荐在同一个部件内将两种不同的材料体系混杂使用，除非已进行了适当的评定，证实了它们的相容性。

本章的关注点是 B 基准的单层性能。适当的替代材料认证工作可能需要超越这一级别的评定，而需要进行更复杂的验证，包括分析与试验。这些工作可能要包括层压板、试样、元件以及组合件试验，例如开孔、充填孔、螺栓挤压、低速冲击、疲劳和壁板屈曲试验等。对一种替代材料的认证，所要遵循的一般方法如下：

1）鉴别出材料性能关键参数，并指出它们为什么是关键的；

2）对每一个参数，确定适当的试验、测量方法或评定方法，这些都必须与原来材料所做的试验、测量方法或评定方法严格地对应（例如，同样的试验件形式和同样的试验条件）；

3）对试验、测量方法或评定方法，确定是否通过的准则；

4）准备试验计划并获得必须的批准；

5）进行试验并给出试验报告；

6）通过或拒收。

（2）材料兼容性

为证实在硬件中所用替代材料与原材料体系是否等效或更优越一些，所必须评定的范围首先与材料的兼容性有关，其次，与硬件结构的复杂性和载荷有关。材料的兼容性用表 15.2-11 中所给的准则来确定。基准的材料体系，是由某个预浸料厂家，用规定的预浸料生产线生产的一种材料。例如，AS4/3501-6 是由 Hercules 公司的第 3 条生产线生产的，与其最兼容、且为证实等效性需要做工作最少的替代材料，是由 Hercules 公司的第 4 条生产线生产的 AS4/3501-6。兼容性最差的材料体系，则是用不同的基体与纤维、由不同的预浸料生产厂家所生产的材料，因此需要做更多的工作来证实其等效性。对表 15.2-11 中没有包括的那些情况，必须按照与其相应的兼容性程度来进行评定。

表 15.2-11 材料兼容性准则

	兼容性最好 ——→ 兼容性最差					
材料因子	1	2	3	4	5	6
纤维牌号	相同	不同	相同	不同	相同	不同
纤维丝束尺寸	相同	相同/不同	相同	相同/不同	相同	不同
树脂	相同	相同	不同	相同	不同	不同
预浸料厂商	不同	相同	相同	不同	不同	不同
生产线	不同	相同	相同	不同	不同	不同

注：相同——在替代材料中保持不变；不同——在替代材料中发生变化。

第 1 列是预浸料供应商和生产线有变化。这种情况现在越来越常见，因为树脂体系在预浸料制造商之间是有许可证的，例如，海军的 A-6 re-wing 和 V-22 鱼鹰计划中，ICI Fiberite 得到了 Hercules 3501-6 的许可证。这种合作的许可证运作，使得预浸料供应商能为顾客提供几乎相同的预浸料，供生产使用。

第 2 列代表这样一种纤维类型的变化，其中新纤维品种的性能与已获得认证的原纤维基本相当。这种情况的出现，可能是由于经济方面的考虑，或出现在纤维供应中断的情况下。

第 3 列是树脂的变化。当预浸料供应商能为客户的计划研制出价格更低和/或性能更好的新树脂体系时，这种情况是很正常的。

第 4 列和第 5 列表明，有预浸料供应商、生产线、和纤维或树脂的改变。当顾客需要另外的供应商，但由于次级供应商受认证的预算限制，因而希望使用相同的纤维或树脂（假定已有树脂和/或纤维的数据库）时，就会出现这种情况。

第 6 列涉及到对新预浸料供应商使用不同纤维和树脂时的认证问题。这种情况的一个例子是，当用 Fiberite C12K/934 来代替 Hercules AS4/3501-6 时的认证问题。这是兼容性最差的情况，因而，为证实可接受要做的工作最多。

（3）关键的材料或结构性能参数

关键的材料或结构性能参数，是那些可测量的量，它们如果能与原来的数值进行比较，就能用于定量给出在制造或结构性能方面的差别；这些参数与材料和硬件有关，并可能随设计、工装、制造和使用等因素而变化。然而，在表 15.2-12 中已定义了 5 类参数。这个表中列出了相应于每一类型的典型性能参数的例子。

表 15.2-12 关键材料参数和结构性能参数的例子

物理性能	工艺性能	力学性能	制造性能	硬件结构性能
黏性	固化后的单层厚度	单层性能	钻孔	静强度
树脂含量	固化循环	环境影响	模具	疲劳强度
面积重量	敏感性	损伤容限	无损检测	刚度
流动性	纤维体积	层间剪切	成本	失效模式
玻璃化转变温度	热循环	面外拉伸	订货至交货时间	质量

续表 15.2-12

物理性能	工艺性能	力学性能	制造性能	硬件结构性能
成形	密度	缺陷扩展	利用率	挤压性能
外置时间	放热曲线	缺陷影响	可重复性	屈曲性能
储存寿命	毒性	压力瓶试验	可加工性	开孔拉伸
储存要求			一致性	开孔压缩
吸湿				壁板试验
溶剂阻抗				疲劳试验

(4) 合格标准

性能参数的相对重要性和完整性都随部件设计、载荷与应用情况而变化。有的情况下，只要报告其测量值即可，而另一些情况下，其测量值必须满足或超过原来的值。还有的情况下，测量值与原来的值不得有很大的差别，既不能太高也不能过低。例如模量、纤维面积重量、基体含量和固化后的单层厚度等就是这种情况。

在认证计划一开始，就必须确定每个参数的合格标准。必须对指定的每个合格标准，提供其规定的理由。对给定测量值的容差，应当是这个合格标准的一部分。

(5) 评定替代材料用的单层级试验矩阵

B 基准单层性能值的最低要求可以归纳为，对于所感兴趣的每个环境和性能，至少要从 5 批材料中预备总共 30 个试验件。由于替代材料的认证程序并不打算确定基准值而是要表明与原来材料的一致性，作为准备与原有数据进行比较的第二个数据母体，其试验数量可以减少一些。所需的等效性试验的实际数量，取决于两种材料体系之间的兼容程度。表 15.2-13a 和表 15.2-13b 中，分别对单向带和织物材料，给出了所需试验的数量和性能的推荐意见。进行等效性检验试验时，必须用确定基准值试验时相同的方式和试验方法。试验后也必须进行适当的统计分析，来评估试验结果和评价等效性。

表 15.2-13a　替代材料的单层试验要求——单向带

单层性能	批次数						每批试样数量						环境条件数量[2]						总数					
	兼容性[1]						兼容性[1]						兼容性[1]						兼容性[1]					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
0°拉伸	2	3	3	3	3	3	4	4	4	5	5	6	2	2	2	2	2	2	16	24	24	30	30	36
90°拉伸	2	3	3	3	3	3	4	4	4	5	5	6	2	2	2	2	2	2	16	24	24	30	30	36
0°压缩	2	3	3	3	3	3	4	4	4	5	5	6	2	2	2	2	2	2	16	24	24	30	30	36
90°压缩	2	3	3	3	3	3	4	4	4	5	5	6	2	2	2	2	2	2	16	24	24	30	30	36
面内剪切	2	3	3	3	3	3	4	4	4	5	5	6	2	2	2	2	2	2	16	24	24	30	30	36
																			80	120	120	150	150	180

① 兼容性定义见表 15.2-11。
② 环境条件应为 RDT 和最恶劣情况。
必须根据每一单独的规范进行质量保证试验。

表 15.2-13b　替代材料的单层试验要求——织物

单层性能	批次数						每批条件数量						环境条件数量[2]						总数					
	兼容性[1]						兼容性[1]						兼容性[1]						兼容性[1]					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
经向拉伸	2	3	3	3	3	3	4	4	4	5	5	6	2	2	2	2	2	2	16	24	24	30	30	36
纬向拉伸		3	3	3	3	3		4	4	5	5	6		2	2	2	2	2		24	24	30	30	36
经向压缩	2	3	3	3	3	3	4	4	4	5	5	6	2	2	2	2	2	2	16	24	24	30	30	36
纬向压缩		3	3	3	3	3		4	4	5	5	6		2	2	2	2	2		24	24	30	30	36
面内剪切	2	3	3	3	3	3	4	4	4	5	5	6	2	2	2	2	2	2	16	24	24	30	30	36
																			48	120	120	150	150	180

① 兼容性定义见表 15.2-11。
② 环境条件应为 RDT 和最恶劣情况。
必须根据每一单独的规范进行质量保证试验。

(6) 用于替代材料评定的层压板级试验矩阵

为对替代材料体系进行认证，要考虑的下一更高级别的试验，是层压板的力学性能试验。这个级别的试验要确认关键设计参数的强度（应变）基准值，并应采用与原来材料试验所用的相同层压板来进行。所建议进行的试验见表 15.2-14a。而其试验数量则取决于材料兼容性系数。表 15.2-14b 给出了建议要做的试验数量。

表 15.2-14a　层压板试验的范围

材料兼容性系数	层压板试验	总数	
		单向带	织物
1	无缺口层压板	12	12
2，3	所有的静力试验，2 种环境条件	36	36
4，5	所有的静力试验，2 种环境条件	36	36
6	要求的所有试验	42	42

表 15.2-14b　建议的层压板试验数量

设计性能	载荷		层压板种类数量		环境条件种类①	试验件数量②	试验件总数	
	拉伸	压缩	单向带	织物			单向带	织物
静力								
无缺口层压板强度和刚度	×	×	1	1	2	3	12	12
开孔		×	1	1	2	3	6	6
充填孔	×		1	1	2	3	6	6
冲击损伤	×	×	1	1	1	3	6	6
双剪挤压	×		1	1	1	3	3	3
单剪挤压	×		1	1	1	3	3	3
							36	36
疲劳③								
开孔			1	1	1	3	3	3
冲击损伤			1	1	1	3	3	3
							6	6
							42	42

① 当要求2种环境条件时，应为RTD和最恶劣的情况；当要求1种环境条件时，应为RTD。

② 1批材料即可。

③ 重复载荷和剩余强度：常幅，$R=-1$，$n=1\times10^6$ 次。

(7) 替代材料评定问题的总结

对关键材料性能参数的大多数建议，例如物理特性和工艺特性，通常都已经包括在材料和工艺规范中。其他的参数对应用的依赖关系均更密切，因而，将很难在材料的级别上进行验证。读者不应根据没有对其进行讨论，就推断某个具体的问题是不重要的，必须考虑具体项目或产品相关的所有关键性能参数。

对给定的某些材料体系或工艺的变化，本章提供了指南以验证单层和层压板级材料性能的要求。可能还需要更高级别的元件/组合件的力学性能验证试验，这取决于关键材料参数或结构参数的变化程度，并取决于具体的应用情况。

4.2　对已获认证材料所作变化的评定

本节定义了当材料供应商对材料体系作了改变时，对之进行评定的一些指南。这里不包括巨大的变化。着重点是满足原来（现有）材料的规范要求。应该考虑所有各级别上的可能变化。

所推荐的评定，目标是要验证计划的变化不会影响物理、结构或制造的要求。这个指南列出了可能的变化，以及为评定一个特定变化的影响而需进行的相应试验。

制订成文的质量计划，是这种方法的一个假定的先决条件。它应描述从接收原材料到发送最终产品的整个制造过程。这个文件应不断更新，并应与ISO9002相一致。质量计划应涉及所用的原材料，按适当顺序给出关键的制造步骤，并列出关键的工艺控制文件和质量的检验或试验。

在提出一个修改的时候，要进行工艺分析，以确定所提出的改变是否能满足将来的考虑，这可由一个合适的技术专家来完成。在着手进行一个评定计划之前，应该建立筛选可能修改方案的指南。例如设备的常规或运行维护、人员变动、控制仪器的升级等，通常都不会需要进行正式的评定。对产品配方提出改变、取消工艺步骤、改变制造设备，或改变操作顺序等，则都是一些需要进行正式评定的重大修改类型。

关于所提出的工艺修改确定其相对重要性或分类，是通过一个深入的工艺和产品影响分析的逻辑系统而确定的。建议成立工艺评估组（PRT）来进行这个工艺分析，工艺分析要鉴别出：

1）关键的工艺步骤（包括顺序）；

2）在每一工艺步骤中使用的关键设备；

3）每个设备对质量有重大影响的工艺参数（时间、温度、速率、压力）；

4）每一关键工艺参数对质量有重大影响的变化范围；

5）监控和/或控制每一关键工艺参数所使用的、对质量有重大影响的仪器。

4.2.1　修改的分类

在鉴别出需要考虑所建议的某个工艺修改时，应对所有相关的信息进行全面综合的评估，这包括进行工艺修改的理论基础。应评估该修改对产品下一个使用者的影响，以及在最后使用时对产品的性能产生的影响。

评估的基础，是前面所述的、对产品/工艺进行分析得到的认识。基于对产品影响的评估，将把这工艺修改归属下列3类之一。

(1) 类别1：“没有影响”

这个修改实际上是微小的。已知其对产品的质量、物理或化学特性、或性能没有什么影响。此外，该修改看来不会对随后的用户带来操作上或性能上的缺陷。因此，把这种工艺修改归属为“没有影响”。

(2) 类别2：“不知道”

如果根据对提出的修改已有的信息，对所建议的改变还缺乏足够的了解，则必须把这种工艺修改归为“不知道”。

类别2是一种临时的分类，它一直保留到能够获得附加的信息为止。不应将归为类别2的修改付诸实施。在实施修改以前，必须把类别2的修改最终变成类别1或类别3。

(3) 类别3：“改变”

如果对已有的信息进行评估的结论是，所提出的修改可能引起产品特性、质量、性能发生重大的变化，或可能对随后的用户有影响，则必须把这种工艺修改归属为“改变”。

4.2.2　对每种修改类别需采取的行动

归为类别1的修改应正式加以批准。应将变化记录在案，并着手制定适当的工艺变化执行或监控文件。这就使制造商能在一个规定的时间内，在适当的监控下，按一致同意的时间表执行该修改。

如果是在原材料成分方面的变化，如果在成分未修改前和修改后，最少用3批这种成分的试验验证它们是等效的，那么就能采用这种“没有影响”的类别。用于验证这种情况的试验矩阵，应该与原材料制造商和复合材料制造商在表述该材料所有重要特性时所用的矩阵相同。

若建议的修改归为“不知道”，为进一步评估和采取行动，应确定附加的信息或试验。

在没有对附加的信息或试验完成评估，修改类别的状态尚未被更改为类别1或类别3以前，制造商不应实施所建议的修改。

若建议的修改被归为类别3“改变”，则：

1）不实施该工艺修改。

2）根据表15.2-15a～表15.2-15h，确定一个等效性试验计划。

在执行等效性试验计划时，应按规定的统计方法，将这些数据与现有的产品数据进行比较。如果数据分析表明是等效的，应将得到的数据报告送交给用户，以取得一致意见。如果数据分析表明，这个修改的结果是不等效的，制造商将执行下列办法中的一种：

1）不执行该修改；

2）与用户一起评估数据文件报告，以确定为实施该修改需采取的措施。

4.2.3 执行

类别 1 “没有影响”。可以基于所批准的评估立即执行这类工艺修改。应继续监控正常的验收试验，以证实对产品没有影响。

类别 2 “不知道”。在没有得到另外附加的信息以前，不能执行这类工艺修改。只有在其变为类别 1 或类别 3 并得到批准以后，才能执行这类工艺修改。

类别 3 “改变”。在执行这类工艺修改或产品出厂以前，要求有适当的验证试验、并取得用户的书面通知和同意。

4.2.4 验证试验矩阵

表 15.2-15a ~ 表 15.2-15h，按照所建议的变化类型，规定了推荐的验证试验。表 15.2-15a 给出了当纤维变化时的指南，表 15.2-15b 给出了树脂变化情况的指南，表 15.2-15c 给出了当预浸料变化时的推荐意见。每个表的左边一列是变化描述，它最恰当地表达了所建议进行的修改。

在给出了适当的变化描述后，右边的水平行给出了推荐的试验。表 15.2-15a ~ 表 15.2-15c 中，给出了在每一验证水平上所推荐进行的材料批次数。

表 15.2-15a ~ 表 15.2-15c 给出了试验的类型，并在后面的一些表（表 15.2-15d ~ 表 15.2-15h）中给出了进一步的描述。

对所有的化学和物理试验，每种试样要试验 3 个试验件；而对所有的力学试验，推荐对每种试样要试验 5 个试验件。

预浸料的试验可用最具有代表性的树脂或纤维（取其中与变化无关的那个）。选择中应立足于具有最可靠数据库的那种材料。例如，若对 AS4 纤维作改变，则验证时可以用纤维与 3501 - 6 树脂组合进行试验，因为这种纤维/树脂的组合拥有最完整的数据库。

表 15.2-15a 与纤维变化有关的验证要求

对变化的描述	试验要求——要试验的批数①②										
	组分性能		预浸料性能			层压板力学性能					
	1 级	2 级	物理性能	工艺性能	力学性能验收	压缩 ETW	±45ETW	OHC	OHT	CAI	③
	表 15.2-15d		表 15.2-15f	表 15.2-15g	表 15.2-15g						
新生产线	3	3	2	—	1	1	1	—	—	—	—
前驱体重新定点	3	3	3	—	3	3	3	2	2	—	2
表面上胶	3	3	3	1	3	3	3	2	2	—	2
编织厂家	2	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—
重新定点	2	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—
主要的生产线设备	2	④	—	—	1	1	1	—	—	—	—
工艺	2	④	—	—	1	1	1	—	—	—	—
原材料	2	④	—	—	1	1	1	—	—	—	—

① 预浸料试验使用最有代表性的树脂体系。
② 对物理和化学试验，每个试样做 3 个试验件；对力学性能试验，每个试样做 5 个试验件。
③ 断裂韧性或界面胶接试验。
④ 根据变化的程度决定。

表 15.2-15b 与变更树脂配方有关的验证要求

对变化的描述	试验要求——试验的批数①②										
	组分性能		预浸料性能			层压板力学性能					
	1 级	2 级	物理性能	工艺性能	力学性能验收	压缩 ETW	±45ETW	OHC	OHT	CAI	③
	表 15.2-15e		表 15.2-15f	表 15.2-15g	表 15.2-15g						
组分	3	3	2	1	2	2	2	2	—	1	1
组分来源	3	3	1	1	1	1	1	—	—	—	—
工艺	3	3	2	1	2	2	2	—	—	—	—
设备	3	3	2	1	2	2	2	—	—	—	—
重新定点	2	—	1	—	1	1	1	—	—	—	—

① 预浸料试验使用最有代表性的纤维体系。
② 对物理和化学试验，每个试样做 3 个试验件；对力学性能试验，每个试样做 5 个试验件。
③ 断裂韧度或界面胶接试验。

表 15.2-15c 与变更预浸料有关的验证要求

变化的描述	试验要求——试验的批数①								
	预浸料性能			层压板力学性能					
	物理性能 表15.2-15f	工艺性能 表15.2-15g	力学性能验收 表15.2-15g	压缩 ETW	±45ETW	OHC ETW	OHT	CAI	②
工艺/设备	3	1	2	2	2	2	2	—	2
新生产线	3	1	2	2	2	2	2	—	2
重新定点	2	1	1	1	1	—	—	—	—
新的纤维和/或树脂	3	2	3	3	3	3	3	3	3

① 对物理和化学试验，每个试样做3个试验件；对力学性能试验，每个试样做5个试验件。

② 断裂韧性或界面胶接试验。

表 15.2-15d 纤维试验矩阵

试验	1级	2级
丝束拉伸	×	
丝束模量	×	
密度	×	
单位长度质量	×	
表面特征，如ESCA/界面能量/显微镜评定	—	×

表 15.2-15e 树脂浇注体试验矩阵

性能	1级	2级
HPLC	×	
红外		×
DSC		×
凝胶时间	×	
弯曲模量		×
玻璃化转变温度，干态和湿态		×
黏性		×
吸湿量		×

表 15.2-15f 预浸料物理性能试验

性能	指标
树脂含量/面积重量偏差	×
流动性	×
玻璃化转变温度，干态和湿态	×
吸湿量	×

表 15.2-15g 预浸料工艺性试验

微裂纹/固化层压板的热循环	×
微裂纹/固化层压板的微结构	×

表 15.2-15h 力学性能验收试验

性能	室温	高温干态
拉伸强度和模量	×	
压缩强度	×	×
剪切，短梁剪切或±45°	×	×

编写：沈 真（中国飞机强度研究所）

第3章 预浸料性能表征

预浸料是制备复合材料零、构件的中间材料，通常是将树脂体系浸涂到纤维或纤维织物上，经过一定的处理过程后，储存备用的半成品。预浸料按增强材料的形式可分为预浸带、预浸布和无纬布等。预浸料的性能会直接影响到最终复合材料制品的性能和质量。如何对预浸料的性能进行表征，也是复合材料质量评价与控制中的一项重要内容。

关于预浸料性能的表征，包括三部分内容，一是为预浸料的表征技术与方法，主要有热分析表征法、红外光谱表征法、凝胶渗透色谱表征法、高效液相色谱表征法、流变表征法及动态介电表征法等，这些方法都有各自的特点。二是表征参量，包括增强材料的物理特性、树脂含量、纤维含量、可溶性树脂含量、挥发分含量和单位面积纤维质量等。三是预浸料的工艺性能，因为其对于复合材料的制备工艺十分重要，预浸料的工艺性包括预浸料黏性、树脂流动度、凝胶时间、固化单层厚度、使用期和储存期等。要控制好复合材料的工艺质量，首先要控制好预浸料的工艺性。

1 预浸料的现代表征技术

现代仪器分析技术的应用使复合材料预浸料的质量控制研究得到相当大的发展。在国外的预浸料材料标准中，已经将红外光谱、液相色谱等技术用于预浸料的质量控制中；近年来，我国在玻璃纤维/环氧树脂预浸料质量控制研究中也取得明显进展。目前在预浸料性能表征和质量控制中应用较普遍的技术有热分析、光谱分析、凝胶渗透色谱（GPC）、高效液相色谱（HPLC）、流变分析和动态介电分析等。

热分析技术能够快速地提供关于树脂的化学组成的初步信息和预浸料工艺性的有用信息，已经成为一类不可或缺的预浸料性能表征技术。光谱分析和色谱法可以更为精确地提供预浸料所用树脂的化学组成、相对分子质量分布及固化度等信息，并且使用方便，可实现对预浸料的快速筛选和质量控制。流变方法和介电技术也经常用于评估热固性树脂固化期间与化学结构变化相关的黏度特性，并已在热固性和热塑性树脂的工艺过程控制中获得了应用。下面将分别对这些表征技术进行介绍。

1.1 热分析表征法

热分析技术泛指通过测量物质的物理性质与温度关系的一类技术，包括的范围很广。预浸料性能表征中常用的热分析技术有差示扫描量热法（DSC）、差热分析（DTA）、热重分析（TG）和动态热机械分析（DMA）等，这些热分析技术都能够提供某些与树脂化学组成和工艺性能有关的有用信息，广泛用于预浸料的性能表征。

1.1.1 差示扫描量热分析

用户在购买和使用预浸料时，了解预浸料中树脂的化学反应状态、测定树脂的预固化反应程度，对于以后的加工工艺是十分重要的。新鲜预浸料中的树脂在固化时具有较大的反应热，而过度老化的树脂在固化时的反应热较小，发生固化反应的温度也相对较低，根据标准材料的反应情况，就可以判断预浸料是否仍能够满足使用要求。DSC 和 DTA 都可以测定一定升温速率条件下树脂发生固化反应的温度及固化时所放出的热量，是定量测定树脂固化反应程度的有效方法。所不同的是 DTA 测定的是试样和参比物之间的温度差，而 DSC 测定的是热流率，定量测定更加直接方便，在预浸料性能表征中应用更加广泛。

DSC 可以通过测定预浸料的固化反应放热方便地表征预浸料的预固化度。因为固化反应一般都为放热反应，放热的多少与树脂官能团的类型、参加反应的官能团数量、固化剂的种类及其用量有关。但是对于基体配方一定的预浸料来说，固化反应热是一定的。因此预固化度可用下式计算：

$$\alpha = \frac{\Delta H_0 - \Delta H_R}{\Delta H_0} \times 100\% \qquad (15.3\text{-}1)$$

式中，α 为预固化度；ΔH_0 为新鲜预浸料进行完全固化时所放出的总热量，J/g；ΔH_R 为所测预浸料完全固化时放出的热量，J/g。

图 15.3-1 是在 177℃固化的环氧预浸料正常批次和过老化批次的 DSC 曲线。从中可以明显看出，老化批次的固化峰面积要明显小于正常批次，如果将两者的固化峰面积分别和已知的同种新鲜预浸料固化峰面积相比，即可定量算出两种预浸料的预固化程度，从而精确的表征预浸料的老化程度。同时，从图 15.3-1 中固化峰的形状和位置还可获得更多的信息，如老化预浸料固化反应的温度范围比较宽；发生固化反应的起始温度也较正常批次的预浸料要低等。据此可以为不同批次的预浸料制定不同的固化工艺，例如，由于相对老化的预浸料固化起始点提前，预固化度高的预浸料在成形时就要相对较早的加压；固化温度范围的宽窄则要影响到工艺中加压带的长短。

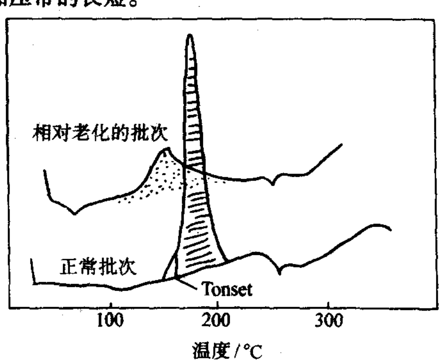


图 15.3-1 环氧预浸料的固化 DSC 谱

应用 DSC 技术可以进行预浸料的储存期研究。将预浸料分别在每一种预定条件下储存不同时间后进行 DSC 扫描，根据式（15.3-1）计算出一系列不同储存时间的预浸料固化度，从而得到预浸料在各种储存条件下的预固化度随时间的变化关系，再结合工艺要求就能确定出不同储存条件下的相应储存期。

DSC 和 DTA 除了根据预浸料的固化反应热进行表征外，另外一种常用的方式是测定预浸料的玻璃化转变温度 T_g，基体树脂的玻璃化转变温度是预浸料的一个重要特性参数，玻璃化温度不仅取决于基体树脂的聚合物结构，同时还与预浸料的预固化度、添加剂的种类和用量等有关，可以综合表征预浸料的固化状态和工艺性能。

DSC 测定预浸料的 T_g 是基于基体树脂在玻璃化转变时，热容增加这一性质来进行的。在 DSC 曲线上，其表现为在通过玻璃化转变温度时，基线向吸热方向移动，如图 15.3-2 所示。图中点 A 是开始偏离基线的点，把转变前和转变后的基线延长，两线间的垂直距离即为玻璃化转变前后的热容差 ΔC_P，在曲线上的 $\Delta C_P/2$ 处可以找到点 C，从点 C 作切

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

线与前基线延长线交于点 B，一般建议将点 B 作为玻璃化转变温度 T_g。由于玻璃化温度一般会随测定方法和条件而改变，因此在表明预浸料的玻璃化温度时，应注明升温速率等测试条件。

与测定热固性树脂预浸料的玻璃化转变温度类似，DSC 还可用于热塑性基体预浸料的熔融温度测量。美国 ASTM 标准 D3417 和 D3418 中已经给出了建议的测量 T_g 和 T_m 的方法。

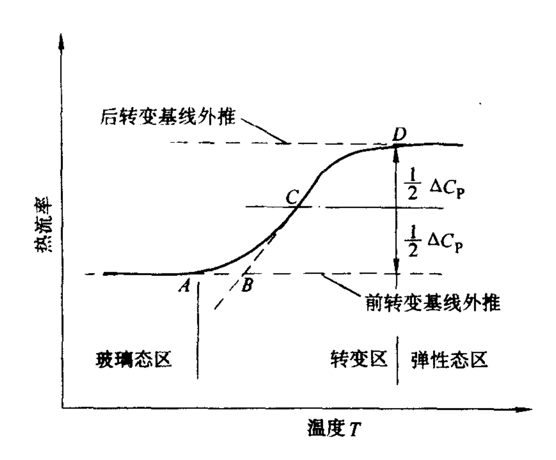


图 15.3-2　玻璃化转变的 DSC 曲线

1.1.2　热重分析

热重分析测量的是材料在一定环境条件下，其重量随温度或时间的变化。TG 可以提供有关预浸料材料中挥发分、树脂、增强纤维和无机残余物等的组分含量信息，还可用于预浸料固化特性的表征。

热重法测定预浸料挥发物、增强纤维等各种组分的含量时，可采用动态等速升温法，也可用静态恒温失重法。如图 15.3-3 所示是等速升温法测定玻璃纤维增强尼龙预浸料中的水分、尼龙以及纤维含量的 TG 曲线，一次测量即可获得多种组分的百分含量，应用十分方便。如果只需要准确获得预浸料中的水分含量，可采用静态恒温失重法，这样可以在一定温度下长时间保温以使水分充分挥发，又不至于温度过高导致基体的分解。如图 15.3-4 所示，是在 110℃下测定某预浸料水分含量的 TG 曲线，可以精确获得试样中的水分含量为 1.52%。

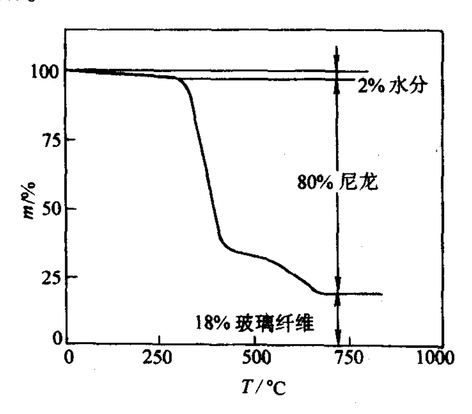


图 15.3-3　玻璃纤维增强尼龙的 TG 曲线

TG 表征预浸料的固化特性，主要针对基体树脂在固化过程中有挥发物生成的情况，如酚醛树脂固化过程为缩合反应，有水生成。这样的固化反应放热的同时水分生成挥发吸热，在使用 DSC 或 DTA 法研究时，会造成曲线放热峰和吸热峰混乱，结果难以分析。利用 TG 测定此类固化反应脱水失重过程即可研究酚醛树脂的固化过程。图 15.3-5 示出酚醛树脂等温固化过程的脱水失重 TG 曲线，得出最大固化温度为 240℃的结论。

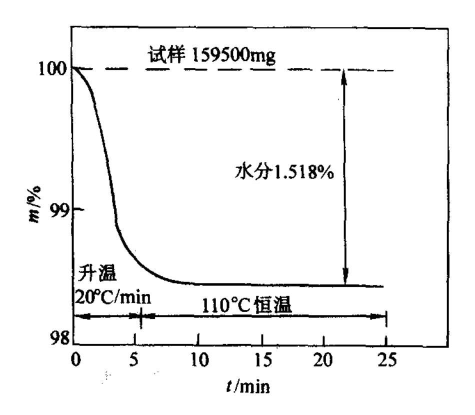


图 15.3-4　放大纵坐标测定水分的 TG 曲线

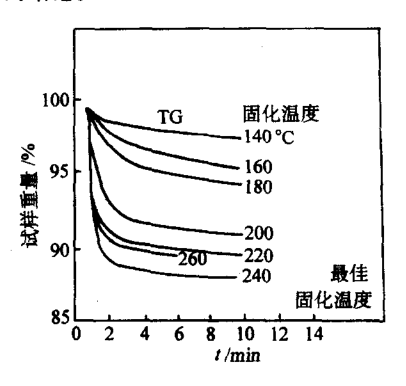


图 15.3-5　酚醛树脂恒温固化的 TG 曲线

用 TG-DTG 同时对酚醛树脂固化过程进行研究，将未固化的以及在不同条件下固化的酚醛树脂分别在相同条件下进行 TG-DTG 试验，得到图 15.3-6 所示的三组 TG-DTG 曲线，由 TG 曲线的失重百分率或 DTG 曲线的峰面积大小，可以直接计算出酚醛树脂的固化程度。

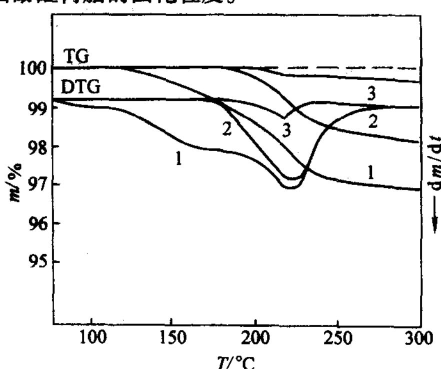


图 15.3-6　酚醛树脂固化的 TG 和 DTG 曲线

1.1.3　动态热机械分析

DMA 技术在预浸料表征方面可像 DSC 那样方便地进行预浸料树脂玻璃化转变温度测定，另外还可用于预浸料固化工艺性能的表征。DMA 技术可用一个试样来监测和研究预浸料的整个固化历程，其灵敏度并不随固化反应转入到凝胶相内进行而下降。它还可以揭示固化体系的力学性能和化学转变间的某些联系，特别是用于选择预浸料固化条件十分简便。

由于未固化的预浸料在升温过程中要经历“软化”阶段，预浸料太软，给 DMA 的测试带来困难，因此，要通过

将预浸料粘到刚性载体上制成“双层梁”试样（用于振簧仪测试）或减小试样长厚比（用于 Du Pont 982 仪测试）这两条途径来提高试样刚度。图 15.3-7 是用“双层梁试样”在等速升温时得到的 DMA 图谱。纵坐标 E'_r 表示双层梁试样未固化时的模量 E'_0 与温度 T 时的模量 E'_T 之比，称为相对模量。从图中可以看出：体系的模量经历短暂的缓慢下降后随温度升高急剧下降，这是相对分子质量还不够高的树脂的软化引起的，此时内耗曲线出现第一个驼峰，对应的温度称之为软化温度 T_s；随后模量曲线变的平坦，这是由于温升既会使树脂的黏度及模量继续下降，又会导致聚合物的链生长和支化从而使树脂的模量增大；当温度再升高到某一温度时，线型的和支化的分子开始转向网型分子，此时树脂中不溶性凝胶物开始大量产生，使模量曲线上拐，内耗曲线上出现一肩峰，对应的温度即为凝胶化温度 T_{gel}；温度继续升高，固化反应进一步进行，网型分子开始转变为体型分子，因此模量急剧升高，并且其增长速率在内耗出现第二个驼峰的温区历经一个最大值，它标志着树脂的交联达到相当高的程度，可以称这时的树脂硬化了，相应的温度称之为硬化温度 T_h；在 T_h 以上，随着交联密度的增加，分子运动受到的抑制也增加，已形成的体型大分子将未反应的官能团包围在交联结构之中，使它们相互作用的可能性大为减小，并且随着固化反应进行，活性官能团的浓度也逐渐降低，所以在高于 T_h 时，模量的增长速度逐渐减小。

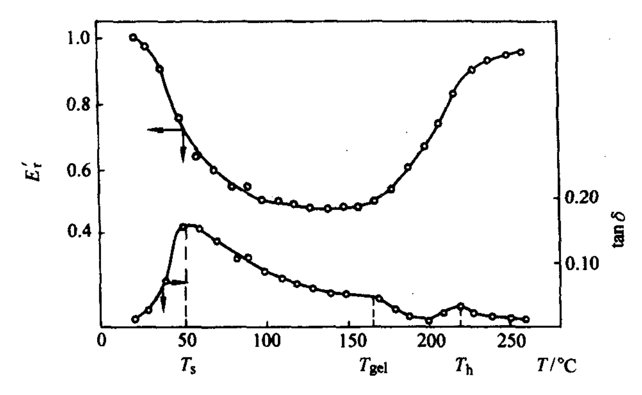


图 15.3-7　预浸料等速升温固化过程的 DMA 扫描

从图 15.3-7 的 DMA 温度扫描得到的预浸料的 T_s、T_{gel}、T_h 可以作为确定预浸料固化温度的参考温度。例如，固化温度应取在 T_{gel}附近，但为了使固化比较完整并为了提高生产效率，固化温度也可选在比 T_{gel}稍高处；后处理温度可取在 T_h 附近或略高于 T_h；为了通过链生长和支化使树脂增粘，可以选择 T_s 以上数十度至 T_{gel}之间某个温度恒温预固化一段时间，同时在这时间内加压。如加压温度选在 T_s 以下或 T_{gel}以上，会由于树脂太硬，压力加不上，造成孔隙率大；如加压温度选在 T_s 附近，又会导致流胶过多而致使复合材料贫胶。

在初选的几个固化温度下，恒温固化时间的确定原则应该是使固化比较完全，又要缩短周期以提高效率，在制造厚壁复合材料时还要考虑内外层的固化程度的一致性，因而固化速率还不能太快，以避免造成外层硬化而内层加不上压。用恒温条件下的 DMA 时间扫描图很容易进一步优化固化工艺，筛选出较佳的固化温度以及从预浸料体系模量不再随时间变化的时刻来判断固化所需要的时间。

同一配方的预浸料存放条件不同或存放时间改变，其工艺性能也会随之变化，这是因为随预浸料存放过程中树脂的化学变化（链生长、支化、部分凝胶），T_s 将上升，T_{gel}将下降，结果 T_s 到 T_{gel}温区变窄，预浸料的成形工艺性变差。因此，为保证复合材料的质量，不仅需要妥善存放预浸料，避免其在存放中硬化，还可用 DMA 对每一种预浸料都确定一个 T_s-T_{gel}规范，不符合规范要求的预浸料应拒收或废弃。例如美国某生产部门要求预浸料应具有图 15.3-8 中实线所示的 tanδ-T 曲线，即 T_s 为 82℃左右，T_{gel}为 178℃左右；虚线则为一批不合格的预浸料的 tanδ-T 曲线。假如从新鲜预浸料开始定期地测试预浸料在存放中的 tanδ-T 曲线，则根据接收和拒收的规范很容易判断预浸料的存放质量和存放寿命。

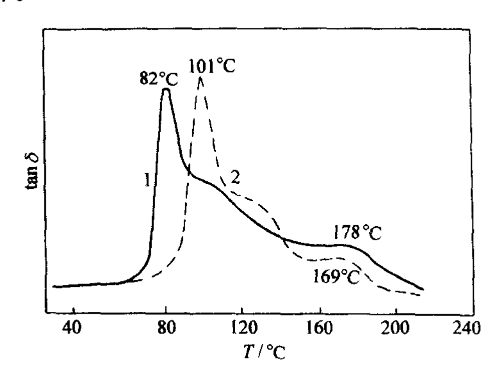


图 15.3-8　某预浸料的 tanδ-T 曲线

如前所述，TG 提供样本的热分解温度 T_d 的指示，并用来估算挥发分、聚合物、非聚合物添加剂和无机残余物的相对量。DSC 或 DTA 用于评估热固性树脂的固化范围和固化特性，以确定聚合物的 T_g，如果聚合物是半结晶的，则用于确定它的晶体熔融温度 T_m。ASTM 标准 D3417 和 D3418 中给出了建议的测量 T_g 和 T_m 的方法。TMA 还可以用来确定 T_g 和获得关于聚合物热变形温度和热膨胀系数的更多信息。对于粒化或模塑样本，可用一个刀片或切片机切割样本至接近样本容器的尺寸（厚度和直径）。如果样本已切割成为薄膜或片状形式，并且厚度不大于 0.04 mm 时，可以用冲床或打孔器切割成适当尺寸的原盘。

1.2　红外光谱表征法

红外光谱分析比其他吸收或振动光谱技术可提供更多关于预浸料基体的有用信息，被广泛用于预浸料性能表征。红外光谱提供有关聚合物样本化学性质的定性和定量两方面信息，即结构重复单元、端基和支链单元、添加剂和杂质，可以根据特征基团的吸收峰快速指认预浸料树脂的组分；通过测定预浸料树脂体系中特征基团的相对含量变化，可以得到预浸料预固化度的信息。

冀克俭等利用红外光谱法测定了酚醛树脂/玻璃纤维预浸料在 25℃、相对湿度约 50% 的储存条件下的化学变化，通过研究预浸料树脂中活性基团羟甲基的相对含量变化，有效地定量表征了预浸料的预固化度。如图 15.3-9 是新制的和储存一定时间后的预浸料红外图谱，固化反应中苯基浓度不发生变化，而羟甲基会逐渐减少，因此用羟甲基峰和苯基峰的相对大小即可表示预浸料的固化程度。图 15.3-10 是利用红外分析结果绘制的羟甲基指数（羟甲基特征吸收峰强度与苯环的特征吸收峰强度之比值）随储存时间的变化曲线，较好的反映了预浸料在储存过程中的性能变化。

张银生等用红外光谱法研究了玻璃纤维/环氧树脂预浸料在不同储存条件下的物化特性变化规律。如图 15.3-11 所示，常温（25℃）储存条件下，树脂体系中环氧指数（环氧基团特征吸收峰强度与苯环的特征吸收峰强度之比值）随储存时间的延长数逐渐下降。

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

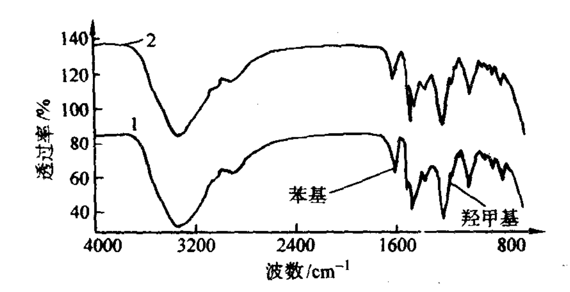


图 15.3-9 预浸料中树脂的红外图谱

1—新预浸料；2—储存 42 天的预浸料

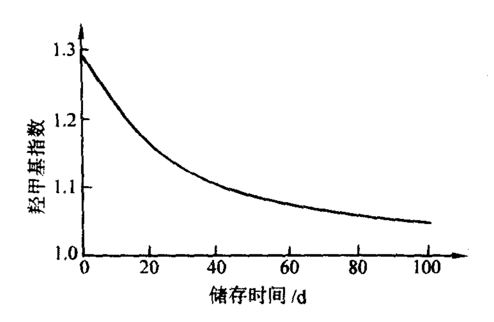


图 15.3-10 树脂的羟甲基指数与储存时间的关系

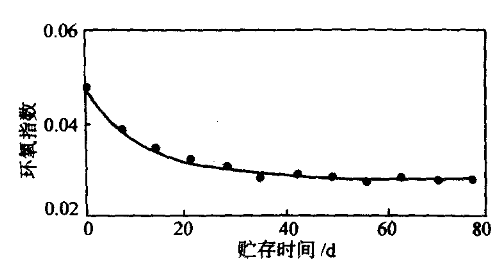


图 15.3-11 预浸料在常温储存条件下环氧指数与储存时间关系图

激光拉曼光谱技术可作为红外光谱技术的补充，应用起来也比较简单。只要试件对高强度入射光是稳定的，且不含荧光物质，在测试中几乎不需要样本制备，固体试件仅需要切割至能放入样品容器。使用激光拉曼光谱技术，透明试件可直接得到透光光谱；对于半透明的试件，可在试件中钻一个孔作为入射光的通道，通过分析研究垂直于入射光束的光散射得到透光光谱；不透明或高度散射试件的光谱则可以对其前表面反射的光进行分析。

1.3 凝胶渗透色谱表征法

凝胶渗透色谱又称空间排阻色谱。它是利用某些凝胶对混合物各组分因相对分子质量不同其阻滞作用也不同而进行分离、分析的方法。凝胶渗透色谱的分离机理类似于分子筛的作用，但凝胶的孔径要比分子筛大得多，一般为几百至几千埃（1 Å = 10^{-8}cm）。色谱柱内填充具有一定大小孔穴的凝胶，用有机溶剂作为流动相，当样品进入色谱柱后，不同大小的样品分子随流动相沿凝胶颗粒外部间隙和凝胶孔穴旁流过，体积大的分子因不能渗透到凝胶孔穴里而得到排阻，因此较为顺利地通过凝胶柱而较早地被流动相冲洗出来。中等体积的分子产生部分渗透作用，小分子可渗透到凝胶孔穴里去而受阻滞，因有一个平衡过程而较晚地被流动相冲洗出来。这样，试样组分基本上按分子大小受到不同阻滞而先后流出色谱柱，从而实现分离目的。

在预浸料的树脂基体中，有很多种相对分子质量组分存在，如环氧树脂、固化剂及促进剂等，通过凝胶渗透色谱分析可以使树脂体系的各组分根据相对分子质量大小进行分离，从而得到有关树脂体系组成的信息。预浸料在储存过程中老化时，树脂体系可能发生聚合和交联反应，聚合物的链长和相对分子质量都会增加，低相对分子质量单体组分的浓度降低，而高相对分子质量组分浓度则增加。某碳纤维环氧树脂预浸料的 GPC 谱如图 15.3-12 所示，保留时间较短的峰 1 到峰 4 对应着相对分子质量较高的聚合反应产物，峰 5、6 则主要为单体、固化剂、促进剂等较小的分子。

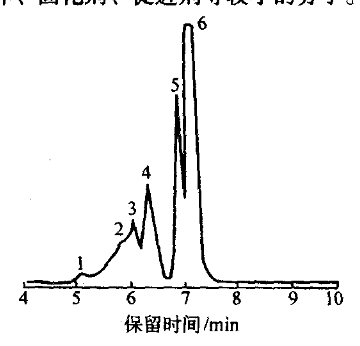


图 15.3-12 Narmco 5208 预浸料的 GPC 谱

除了辨认树脂体系中的化学组分之外，凝胶色谱技术还可用于表征预浸料的老化过程。随着预浸料老化时间延长，高相对分子质量的反应产物比例逐渐增加，峰 1 的相对面积明显增加，如图 15.3-13 中的曲线 a 所示；而代表 DDS 等小相对分子质量成分的峰 5 的面积则逐渐下降，见图 15.3-13 中的曲线 b。若以高分子反应产物峰面积之和（峰 1 到峰 4）与单体峰面积之和（峰 5、峰 6）的比值 I 来表示预浸料的老化程度，此比值将随储存时间延长而逐渐增大，如图 15.3-13 中的 c 曲线所示。利用曲线 c 即可对特定预浸料的老化特性进行表征，估计其储存期，还可以通过对比不同预浸料的 c 曲线形状评定不同种类预浸料的耐老化能力。

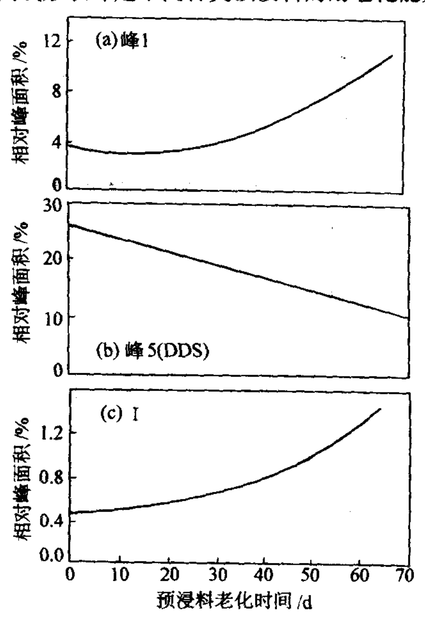


图 15.3-13 预浸料 GPC 谱中峰 1（a）、峰 5（b）和聚合反应程度 I（c）随老化时间的变化

由此可见，GPC 对于检测树脂体系中的组分变化、表征预浸料老化特性和鉴定预浸料的老化程度都十分方便。

1.4 高效液相色谱表征法

HPLC 是一种根据分子的极性来进行混合物中组分的分

离和浓度测定的分析技术。由于在环氧预浸料中会有一些未知的反应产物生成，因此要想确认预浸料中的所有组分是不可能的。但是，测定预浸料中已知组分的相对浓度变化却是能够实现的。Scola 等用 HPLC 测定了 5245C 环氧/石墨纤维预浸料的化学组成变化，结果见表 15.3-1 。

表 15.3-1　5245C/石墨预浸料 HPLC 分析

环氧预浸料批次	室温老化时间/d	面积/%			
		MDA - BMI	双酚 A 型二氰酸盐	主要环氧	其他组分
1006 网格布	0	8.98	17.8	31.5	41.6
1006 网格布	42	9.31	15.7	29.1	45.8
1006 网格布	140	9.8	10.4	24.6	55.2
1146 定向纤维	7	13.6	24.4	43.4	18.6
1146 定向纤维	47	15.3	20.6	32.8	31.3
1094 定向纤维	3	13.6	20.4	46.0	20.0
1094 定向纤维	56	14.6	17.9	47.2	20.3

从这些数据中可以清楚的看到，不同批次的预浸料的化学组成具有明显的差异，因此，在制造复合材料之前，确定预浸料中存在的每一单体浓度是必要的。

对于 1006 和 1146 批预浸料，其主要环氧组分和双酚 A 型二氰酸盐的浓度随老化时间不断降低，而所生成的其他组分的浓度则明显增大。对于 1094 批预浸料，随老化时间的增长，任何组分的浓度都无明显变化。

1.5　流变分析表征法

热塑性或热固性树脂的加工性能都取决于流动特性，流动特性通过流变分析来表征。一般用测量恒定剪切条件下与温度有关黏度的方法来获得有关流动特性的信息，如各种黏度计和流变仪等。又因为热固性材料的黏度还取决于固化程度，所以也可用其他的方法来获得固化时流变性的信息，前文介绍的动态力学分析（DMA）和扭辫分析（TBA）等各种力学频谱计可用来测量树脂与频率、温度及固化程度有关的流变响应。

1.6　动态介电表征法

动态介电分析（DDA）通过监测与电场频率、时间和温度有关的预浸料的介电常数、损耗因子、电容和/或导电性方面的变化，能够提供有关预浸料基体流动行为和固化特性方面的信息，经常用于研究和优化预浸料工艺参数。由于在聚合物固化过程中，介质损耗角正切 $\tan\delta$ 的变化特征较为明显，因而动态介电分析技术用于预浸料的性能表征及固化工艺条件确定时，通常选择介质损耗角正切 $\tan\delta$ 来研究。

在实际测试中，由于热塑性和热固性聚合物基体材料以及玻璃纤维和芳纶的介质损耗均较小（碳纤维除外，由其增强的电极形式有所不同），可把被测预浸料与测试用电极视作一个并联等效电容，如图 15.3-14 所示。等效电路中理想电容器的电容为 C_p，流经电容器的电流为 I_c；等效电路的损耗电阻为 R，流经电阻的电流为 I_R，等效电路中的总电流为 I_x。I_R 与 I_c 叠加为总电流 I_x，它们之间的向量关系，由图 15.3-14 可知，I_x 与 E_x 间的相位差为 φ 角，其余角为损耗角 δ。测定过程中，利用鉴相电路测出等效电路中总电流 I_x 与总电压 E_x 间的相位差角 φ，从而可计算出损耗角 δ 和损耗角正切 $\tan\delta$。

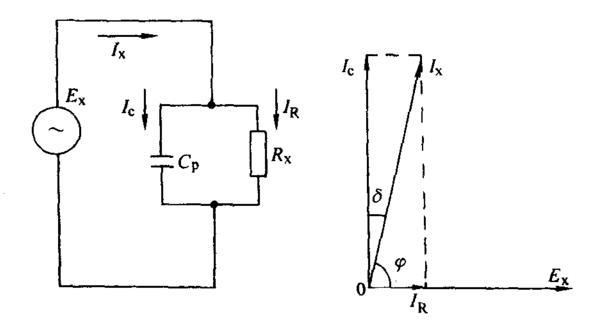


图 15.3-14　I_x 与 E_x 的相位关系

以三种流动特性相似的环氧体系基体配方为例讨论，它们的动态介电分析曲线如图 15.3-15 所示，其中配方 3 含有 1 份的固化促进剂。由于三种配方的流动特性相似，所以仅在配方 1 的曲线上示出了流动段曲线。由图可知，三种配方在介质损耗的变化曲线上都出现了两个峰值：第一个峰与树脂体系的熔融和流动有关，可称为“流动峰”；第二个峰与树脂体系的固化反应有关，可称为“固化峰”；两个峰之间称为“谷区”，在谷区开始出现“固化峰”的转变点，即为“凝胶化转变点”。一般来说，由凝胶化转变点到”固化峰”峰顶之间某一区域内，是施加固化压力的区域。图示表明，三种配方中，含有固化剂促进剂的配方，其固化峰出现较早（对应温度较低），即固化反应较快。

一般来说，由动态介电分析获得的固化反应起始点温度和 DSC 测得的固化反应起始点温度并不一致，两个温度能否完全一致，取决于两种试验的升温速率以及 DDA 试验时外电场频率。按照 DSC 技术的定义，当基体体系的 40% ~ 60%完成交联反应时，定义为基体体系的“凝胶点”；此点在 DSC 曲线上，对应于曲线所包围面积的 50%处，大致在 DSC 曲线的峰顶处；它所对应的温度可称为“凝胶点温度”，此温度与 DDA 曲线上固化峰峰顶温度大体一致。

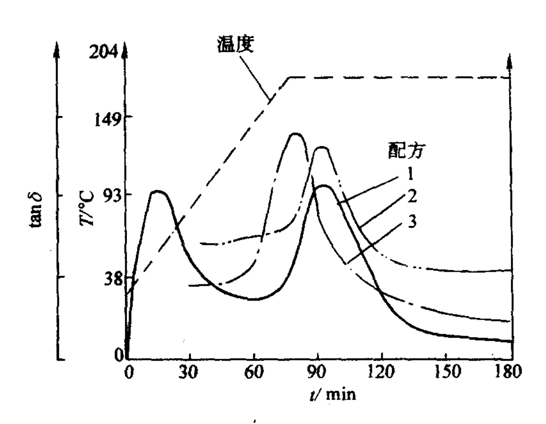


图 15.3-15　TGMDA/DDS 配方的介电分析

2　预浸料物理性能表征

预浸料的物理性能一般是指与复合材料产品性能密切相关的增强材料状态、树脂含量、纤维含量、挥发分含量等基本信息参数。这些参数一般会由预浸料生产厂家直接提供，用户可以根据不同需要选择使用。美国 Hercules 公司的碳纤维预浸料部分产品物理性能如表 15.3-2 所示。

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

表 15.3-2 Hercules 公司生产的部分预浸料物理性能

增强形式	牌号	单位面积纤维质量 /g·m⁻²	宽度 /mm	树脂含量 /%	挥发分含量/%
单向纤维	AS/3500－5A	150	305	35±3 或 42±3	<1
单向纤维	AS4/3502	164	305	35±3 或 42±3	<1
单向纤维	AS4/4502	145	305	35±3 或 42±3	<1
单向纤维	AS4/1908	146	305	38±3	<1.5
单向纤维	AS4/1655	124	305	38±3	<1
单向纤维	HMS/3501－6	146	305	42±3	<1
织物	A193－P/3501－5A	193	990	35±3 或 42±3	<1
织物	A370－8H/3501－6	370	990	35±3 或 42±3	<1.5

即便如此，由于预浸料在运输、储存过程中许多物理性能常常会发生变化，因此在使用之前对预浸料的基本物理性能进行表征是十分必要的。

2.1 增强材料的物理描述

本节中复合材料用增强材料的物理描述使用 ASTM D 3878 的标准定义来说明。

1）增强形式 从物理形状来说，预浸料可分为单向预浸料和织物预浸料两种类型。单向预浸料没有纬纱，靠树脂基体将平行排列的纤维黏结成片状，承载纤维可按结构受力情况设计铺层，因此它的力学性能是最好的；而织物预浸料中织物由于编制过程不可避免的要损伤纤维及经、纬纱的跨格效应，从而会降低其力学性能。但从易于手工铺层操作和遇有拐角的复合材料结构件来看，织物预浸料又有其独特的优点，在某些偏轴织物功用方面它们的力学性能较为稳定。

另外，各种增强形式的预浸料在使用前都必须仔细检查，确保预浸料平整均匀，不应有固化了的树脂颗粒、外来杂质、未浸润的纤维、未浸胶区及吸湿现象。

2）直线定位 在单向预浸料中，纤维应平行于预浸料的纵向直线排列，角度误差应在 0.5°之内。纤维不应有搭接、鼓泡、扭曲、交叉、皱褶、局部严重畸变等不合理的排列。在织物预浸料中，经纱和纬纱应互相垂直、平行于预浸料的经向和纬向，整幅预浸料宽度范围内其平行偏差不得超过 50 mm，在宽度和长度方向任何 530 mm 的距离内，偏差不应大于 25.4 mm。

3）间隙 单向纤维增强的预浸料中，在宽度方向上常常会由于纤维排布不均等多种原因而形成间隙，这会造成预浸料局部区域富树脂的现象，如果这种间隙过多，会导致复合材料的力学性能下降。因此，长丝束之内或在长丝束之间允许存在的间隙需要遵守一定的规范要求。如：宽度方向上应没有超过 0.76 mm 的间隙；平均宽度 0.76 mm 的任何间隙长度不应超过 0.61 m；彼此成一直线和相隔不大于 25 mm 的间隙应认为是一个间隙，不管其数量多少；具有超宽或超长的间隙应被看作预浸料的缺陷，应做出标记或作为替换预浸料的根据。

4）宽度 预浸料的宽度容限应根据使用情况制定要求，单向预浸料的宽度公差一般为 ±1.27 mm，织物预浸料的宽度公差为 ±25.4 mm。

5）长度 供应商应提供每卷预浸料的长度。另外，供应商和用户可以商定预浸料的单卷重量或面积，以使其更符合生产需要。

6）边缘 预浸料的边缘常常会出现波纹状的弯曲，这种现象在宽度较大的预浸料中尤其严重。预浸料使用者应该规定可接受的边缘波纹度。一般来说在每 600 mm 的长度内边缘偏离直线不应超过 1.5 mm，树脂流出边缘不超过 1.5 mm。

7）拼接 对于预浸带来说，若工艺是连续的，在纤维或树脂批量方面没有变化时，可以允许拼接预浸料。但需满足下述条件：需拼接预浸带的长度不小于 15 m；每卷预浸料在 50 m 内拼接不得多于 3 处；拼接部分至少被隔开 30 mm；拼接部分应记录在检验单中；每批预浸带有拼接的卷数不得超过 20%。

2.2 树脂含量

树脂含量是预浸料中树脂、固化剂和各种改进剂的总和，以它们所占质量的百分数表示。为了使复合材料制件具有适当的树脂含量和较好的力学性能，预浸料的树脂含量要有严格的规定。如果预浸料中树脂含量过大，一般会导致复合材料制件的树脂含量也偏大，力学性能下降，或者在成形过程中由于大量树脂排出而使增强纤维难以准确定位；如果树脂含量过低，除了会造成复合材料贫胶之外，还会造成预浸料中的气泡在成形过程中不能随树脂流出排除，使复合材料制品的缺陷增多。预浸料树脂含量的测定方法主要有 3 种。

1）萃取法 将试样放在索氏萃取器中，用一种可完全溶解树脂而不溶解纤维的溶剂进行萃取，使预浸料中的树脂完全溶解。根据试验前后试样质量的变化，计算预浸料的树脂质量含量。

2）溶解法 将试样放入溶剂中，经过一段时间煮沸，使预浸料中的树脂完全溶解。根据试验前后试样质量的变化，计算预浸料的树脂质量含量。

3）灼烧法 将试样放入坩埚，在马弗炉中灼烧，烧尽预浸料中的树脂。根据试验前后试样质量的变化，计算预浸料的树脂质量含量。

在试验中，试样尺寸应为 80 mm×80 mm 的预浸料单片。试样不应含有起毛、干纱或颜色不匀等缺陷。每批材料的抽样方式及数量按材料的技术条件规定，但试样数量每批应不少于 3 个。

萃取法和溶解法不适用于其增强材料在溶剂中有增重或减重及 B 阶段程度高的预浸料。灼烧法一般只适用于玻璃纤维及其织物的预浸料，对于碳和芳纶纤维预浸料，灼烧方法不是优选的，因为这类纤维易受氧化降解。

2.3 纤维含量

用于测定树脂含量的方法常常能够同时提供预浸料中纤维含量的信息，在不考虑空隙含量的前提下，树脂含量和纤维含量之和应为 100%。预浸料的纤维含量通常有两种表示方法，即纤维质量含量和纤维体积含量，在测试时直接测得的通常是纤维质量含量，但由于复合材料中力学性能需要按照体积混合定律计算，用纤维体积含量表示纤维含量更加直观，因此经常需要把纤维质量含量换算成纤维体积含量。换算方法如下：

$$V_f=\frac{\dfrac{w_f}{\rho_f}}{\dfrac{w_f}{\rho_f}+\dfrac{1-w_f}{\rho_r}}\times100\% \qquad (15.3\text{-}2)$$

式中，V_f 为纤维体积含量；w_f 为纤维质量含量；ρ_f 为增强纤维密度；ρ_r 为预浸料所用树脂密度。

2.4 可溶性树脂含量

可溶性树脂含量即预浸料中可溶解的树脂占全部树脂质量的百分率。其测定方法是取 100 mm×100 mm 胶布三块，

称重记为 G（准确至 0.01 g），在 1:1 甲苯－乙醇溶剂中浸泡 10 min，取出淋去溶剂，放入（160±2)℃烘箱内烘 10 min，取出冷却称重 G_1（准确至 0.1 g)，放入马弗炉中在 500～600℃灼烧至衡重，取出冷却至室温称重 G_0（准确到 0.1 g)，按下式计算可溶性树脂含量：

$$可溶性树脂含量（\%）=\frac{G-G_1}{G-G_0}\times 100 \quad (15.3\text{-}3)$$

可溶性树脂含量大，树脂流动性好，黏结性好，但成形时易流胶，甚至造成缺胶，固化时间要相应延长，生产效率低。因此控制一定的可溶性树脂含量是很重要的。

2.5　挥发分含量

挥发分含量是预浸料中易挥发物的质量占预浸料总质量的百分率，预浸料中的挥发物主要来源于树脂中的低分子物和湿法预浸时未除去的溶剂。对预浸料质量控制来说，适量的挥发分，在成形时可使树脂具有一定的流动性进而使树脂在复合材料中分布更加均匀；挥发物含量过高，复合材料制品中易产生气泡或残留较多的挥发物，从而降低制品的电性能和力学性能。

挥发分含量测定一般用试样在（160±2)℃烘箱内烘 10 min后的失重来测定，也可用热重分析来测定。试验试样不应含有断股、起毛、干纱或颜色不匀等缺陷，试样数量一般不应少于 3 个。

2.6　无机填料和添加剂含量

预浸料树脂中无机填料和添加剂的定量测定需要十分小心。假定有机树脂材料完全溶于四氢呋喃（THF）中，而无机填料和添加剂是不可溶解的，可以用离心法沉淀不可溶解成分。沉淀物至少要用溶剂洗涤 3 次，干燥，然后称重。

2.7　单位面积纤维质量

指单位面积上预浸料所含纤维的质量，常以 g/m^2 表示。将测试树脂含量时所得试样纤维质量除以试样尺寸（面积）即得单位面积纤维质量。它决定了不同纤维体积含量制件的厚度，是结构设计和工艺质量控制的依据之一，预浸料单位面积纤维质量不同导致层压的厚度和纤维体积含量不同。通常要求该项指标有较高的精度和严格的容差范围。

3　预浸料工艺性能表征

3.1　黏性

黏性是预浸料表面的粘着性能，亦为预浸料叠层后彼此剥落的难易程度，为铺叠性及铺层间黏合性的表征，黏性差的预浸料铺叠性差，层间黏合力低。预浸料的黏性取决于树脂的特性，树脂含量、挥发分含量、储存过程中的固化程度及环境温度等。预浸料黏性的试验方法如下：先将金属试样模板洗净，烘干，冷却，切取 5 片以上的 75 mm×25 mm 预浸料试样。将第一片试样粘贴金属试样模板上，用橡皮辊辊压，然后将第二块预浸料试样粘贴到第一片试样上。然后将试样直接放在试验台上，试验环境温度控制在 20～25℃，相对湿度控制在 30%～70%，30 min 无开裂或无脱落为合格。

3.2　树脂流动度

树脂流动度是在指定温度和压力条件下，预浸料中树脂流动能力大小的量度，一般用复合材料成形固化过程中，树脂从复合材料中的流出量来表征预浸料的流动性。树脂流动性过大将造成工艺不便，产生严重流胶，造成复合材料贫胶，还可能引起纤维排列不整齐。若流动性过小，则可能产生纤维层与层之间粘接不良、树脂分布不均等缺陷。树脂流动度适当将降低空隙含量，使树脂分布均匀，提高复合材料质量。树脂流动性的试验方法有两种：一种是由预浸料切取试样，并正交铺层，在规定的温度和压力下放置一段时间，以挤出树脂的质量分数作为树脂流出量；另一种方法是将预浸料按［0/90］正交铺层，厚度为 1 mm，在一定温度和压力下放置 2 min，以固化后试样对角线方向上的长度增加量（mm）作为树脂流出量的指标。

在规定的试验条件下，树脂流动度涉及预浸料树脂的化学组成、反应程度和/或形态以及树脂含量。在加工层压板时，预浸料可加工性和树脂含量受树脂流动度的影响。试验条件（温度、压力、预浸料层数、吸胶铺层数量）取决于树脂类型。

3.3　凝胶时间

凝胶时间是预浸料的一个重要工艺参数，是确定加压时间的重要依据。其测定方法是将预浸料裁成一定尺寸的小方片，取几层叠合，上下表面铺上聚四氟乙烯薄膜，再将试样置于已预热到规定温度的两片金属片或玻璃片中，通过金属片或玻璃片对试样加压，用探针观察流到金属片或玻璃片边缘的树脂状态变化，从试验开始至树脂不能再拉丝的时间，称为预浸料凝胶时间。由于增强纤维的存在，它与树脂凝胶时间有所不同。预浸料凝胶时间可以从一个侧面反映预浸料粘度和预固化程度，因此它是制定复合材料制品成形工艺参数的一个重要指标。凝胶时间与热固性预浸料树脂的化学成分和反应程度有关。预浸料可加工性受树脂凝胶时间的影响，试验温度取决于树脂类型。

3.4　固化单层厚度

按工艺规范固化制备的层压板每一单层厚度。结构复合材料常用的固化单层厚度一般为 0.125 mm。

3.5　使用期

规定环境条件下，满足工艺性能要求以及保证复合材料制件质量所需预浸料的工作时间。将预浸料由低温储存条件下取出，放置在净化操作间进行预浸料下料、铺叠成制件毛坯、并进行封装等所需时间内仍能保持预浸料所应有的黏性，满足工艺性的要求，保证复合材料制件的质量。预浸料在低温下（一般为－18℃）储存，组分间化学变化缓慢，当放置到净化操作间中时，在室温条件下的预浸料化学反应将加快，特别是对大型复杂厚壁制件，操作可能持续很长时间，有时达 2～3 周，因此要求预浸料有较长的室温使用期。也可根据工序要求，经过工序时间的精密计算，分次取出在低温条件下储存的预浸料。

3.6　储存期

在规定环境条件下，预浸料在满足有关制件质量要求时所能存放的时间。树脂基复合材料预浸料，特别是热固性树脂预浸料的储存期，对复合材料制件的工艺性及质量有重要影响。预浸料在储存过程中将发生低分子物的挥发、某些化学的和物理的变化，使预浸料黏性降低，影响铺叠毛坯时的铺覆性，影响成形工艺性及复合材料的质量。如果预浸料存取的时间过长或存取条件不当，铺制的复合材料制件弯曲部分可能发生回跳现象，严重者可能有纤维损伤、树脂开裂现象发生。预浸料都要根据树脂的组分结构确定在规定环境条件下的储存时间。如 QY8911 预浸料在－18℃条件下的储存期为 12 个月，5222 预浸料为 6 个月；室温条件下的储存期前者为 30 日，后者为 20 日。

编写：张佐光（北京航空航天大学）

第 4 章　层压板性能试验

复合材料层压板的性能试验是复合材料质量表征与评价的重要组成部分。层压板性能试验包含的内容很多，可分为层压板的物理性能试验、静态力学性能试验、抗疲劳性能及断裂韧度试验等。对材料研究者而言，主要关注复合材料层压板的拉伸强度、模量，压缩强度、模量、弯曲强度、模量、层间剪切强度和抗冲击强度等；对结构设计者而言，则更关心复合材料的拉伸强度、模量与泊松比、压缩强度、模量与泊松比和面内剪切强度、模量等。除此之外，材料研究者和设计师都十分关注层压板与结构特性有关的性能，包括孔板拉伸和压缩性能、充填孔拉伸和压缩性能、Ⅰ型层间断裂韧度、损伤阻抗、冲击后压缩性能、Ⅱ型层间断裂韧度、层间混合型断裂韧度以及损伤容限性能等。本章对层压板的上述性能试验方法与表征分析进行了较为详细的介绍。

1　基本物理性能

1.1　密度

密度是复合材料最为常用的物理性能，无论是作为材料性能，还是工艺及性能测试过程中的过程参数，密度都是必不可少的。原则上，用于测定固体材料密度的方法，都可以直接或间接地用于复合材料密度的测试。密度可以直接测定，也可以从试样的体积和质量的各自测量结果计算得出。对试验结果要求相对不高时，可以采用直接测量尺寸计算体积的方法获得密度结果。常用的密度测量方法有：基于阿基米德液位差体积测量方法，ASTM D792、GB/T 1463 即为此类；密度梯度法、密度计直接测量法，如 ASTM D1505；通过试样所在的密闭压力容器中惰性气体压力变化获得试样体积，ASTM D4892 即采用了这种方法。

这三类方法中，阿基米德法以其简单、精确以及廉价而最为常用。这类方法的基本原理是：根据试样在空气中和浸入液体（通常是水）中的重量比较，得出试样的密度。试样浸泡时，应注意去除表面吸附的气泡。为避免水中的微小气泡对试验结果产生影响，一般多采用蒸馏水。此外，试样表面的加工质量也必须严格控制。

阿基米德法和密度梯度法、密度计法需要将试样浸泡在液体中，因此，这几类方法只适用于被测材料不会因浸泡而发生重量或尺寸上的改变的材料。

试样的尺寸对密度试验结果有一定的影响，一般来说，试样越大越有利于密度测量，当试样的尺寸太小，以至于体积和重量测量都有困难时，密度的试验结果就不可靠了。因此，为确保数据的可靠性，应优先选择标准试样尺寸。

此外密度试验对环境要求也比较严格，应在标准试验室条件下（23℃±2℃，50%±5%RH）进行。试验之前，应保证试样在规定的环境条件下放置足够的时间。

1.2　纤维体积含量

纤维体积含量是复合材料的一个重要参数。测定纤维体积含量除了采用直接显微镜法观察外，还有基于基体材料与增强体材料的分离技术的方法，常用的分离方法有：腐蚀法和灼烧法。除此之外，工艺上常常用预浸料单位面积质量来估算纤维体积含量。

腐蚀法是指利用腐蚀性液体，将基体材料与增强体材料分离，经测量计算，即可得到所需纤维体积含量。使用此方法应注意在试验过程中纤维不可发生重量变化，基体材料中不含不可溶添加成分。为了测量精度，试样的尺寸应足够大。

灼烧法适用于在烧蚀过程中增强材料重量不发生变化的复合材料系统。将试样放入马弗炉内进行灼烧，直至基体材料完全分解，清除燃烧后的灰尘，将剩余的纤维增强体称重即可计算得出纤维组分的重量含量，通过换算，可得到纤维体积含量。采用此方法的前提是：试验过程中纤维材料不会发生重量改变，基体中不含有不可燃填料。

1.3　固化后单层厚度

从重量和尺寸符合性观点，复合材料零件的厚度是一个重要的性能。一般而言，固化后单层平均厚度乘以层数能合理地估算零件厚度。确定固化后单层厚度一般包括在几个部位测量层压板（板件或零件）厚度、取厚度的平均值并除以铺层中的层数。层压板厚度可直接（采用仪器，例如千分尺）或间接（用超声波仪器）方法进行测量。美国的 SRM 10R-94 是仅有的现行测量固化后单层厚度的标准。

1.4　孔隙率

制造出的复合材料往往含有孔隙，孔隙含量的多少，会影响到结构的力学性能，好的复合材料结构的孔隙率可以小于 1%，与纤维体积含量类似，孔隙率的测试方法有直接观测法和分离法。

直接观测法是指利用显微镜直接对试样进行观察，计算出孔隙率，目前，许多显微镜都配备了图像分析软件，分析过程可以自动完成，必要时还可以拍照，进行人工分析。

分离测试法是指根据被测材料的情况，采用适当的分离方法，分离出增强材料和基体材料，从而推算出孔隙率，已有一些标准（如 ASTM D2734）采用了此方法。

该方法需要知道复合材料及各组分材料的密度值，实测值与各组分间的关系如下：

$$\rho_t = \frac{W_C}{\dfrac{W_r}{\rho_r} + \dfrac{W_f}{\rho_f}} \tag{15.4-1}$$

式中，W_C 为样品的总重量；W_r 为样品中含基体重量；W_f 为样品中含纤维重量；ρ_t 为样品实测密度值；ρ_r 为基体材料的密度；ρ_f 为纤维密度。

孔隙率（%）可由式（15.4-2）确定：

$$V_c = \frac{\rho_t - \rho_c}{\rho_t} \times 100 \tag{15.4-2}$$

式中，V_c 为样品的孔隙率；ρ_t 为样品实测密度值；ρ_c 为复合材料的密度。

试验结果与密度值的测试精度密切相关，测试时，除了需要考虑和纤维体积含量测试相同的注意事项外，因为孔隙率是个很小的数值，还应考虑到所取试样是否具有代表性。

1.5　玻璃化转变温度

玻璃化转变是聚合物基复合材料的基体材料因温度引起的从玻璃态向高弹态或者从高弹态向玻璃态的转变过程。转变的温度取决于材料的分子结构和交联程度，但也会因升温或降温速率及动态加载频率而不同（如果使用动态力学方法测试）。在此转变过程中，材料的刚度会改变 2～3 个数量级。通常用玻璃化转变温度来表示这类转变，但是转变是发生在很宽的温度范围内的，用一个温度点来表示可能会造成

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

混乱，因此试验测试玻璃化转变温度时，必须明确计算方法，并且在特定的温度变化速率及加载频率条件下进行试验，选取适当的标准是十分明智的做法。在实际应用中，玻璃化转变温度还常常被用来表征材料的耐温能力以及湿环境对材料性能的影响。

多数用于聚合物材料玻璃化转变温度测试的方法原则上都可以用于聚合物基复合材料玻璃化转变温度的测试，在本篇第 3 章中对 DSC 法和 DMA 法已有详细介绍，此处就不再赘述。

1.6 吸湿性

材料曝露在周围环境中会吸收水分，使材料性能降低，因此吸湿性是很多复合材料结构应用中要考虑的重要因素之一。已经证实，复合材料的湿扩散过程服从 Fick 第三扩散定律。对于服从 Fick 扩散定律的材料，其吸湿性能可用湿扩散率和平衡吸湿量表示。这些性能通常可采用重量测量的方法来确定（例如 ASTM D 5229M 的方法 A)。其中涉及的基本概念如下。

湿扩散率：用来表征材料吸湿速率的物理参数，通常与绝对温度的倒数遵循阿累尼乌斯指数关系。

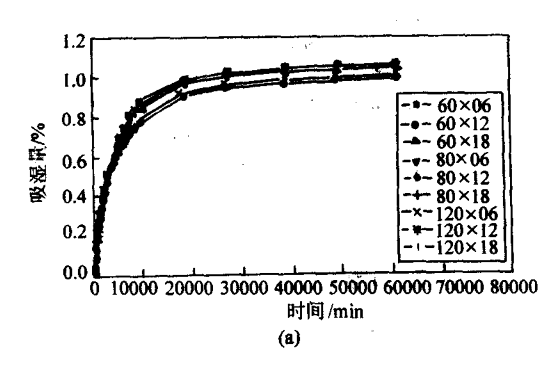
吸湿量：试样吸湿的总重量占试样总重量的百分比。

平衡吸湿量：达到平衡状态时的吸湿量，是温度和相对湿度的函数。

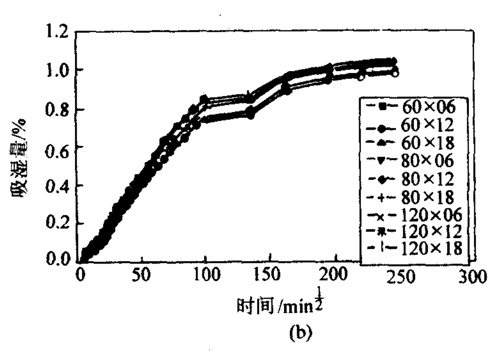
饱和吸湿量：材料在 100%相对湿度下的平衡吸湿量即为饱和吸湿量。

将初始干态的试样置于湿环境中，记录质量增加量，并把它与时间的平方根做图。在早期称重时，质量时间关系会是线性关系，其斜率与吸湿量（湿扩散）有关系。随着材料外表面吸湿趋向平衡，质量增加随时间平方根变化的斜率持续减小。最后，随着材料的内部达到平衡状态，其后的重量差别趋向于零，曲线的斜率几乎平行于时间轴。这时质量获得的重量百分比就是平衡吸湿量。

图 15.4-1b 给出了试样总增重随时间平方根的关系，同时也显示出不同温度下的扩散速度的差别。



(a)



(b)

图 15.4-1 复合材料吸湿过程

根据试验过程中吸湿量的变化曲线，可以确定平衡吸湿量和湿扩散率。

$$d = \pi\left(\frac{h}{4M_e}\right)^2 \times \left(\frac{M_2 - M_1}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}}\right) \qquad (15.4\text{-}3)$$

式中，d 为湿扩散率；h 为试样厚度，mm；M_e 为等效平衡吸湿量，g；$\frac{M_2 - M_1}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}}$ 为图 15.4-1b 曲线初始段的斜率，$g \cdot s^{-\frac{1}{2}}$。

湿扩散率主要与温度有关，与相对湿度关系不大，通常由阿累尼乌斯关系表示：

$$d = d_0 \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \qquad (15.4\text{-}4)$$

式中，d_0 为常数；E_d 为过程的活化能；R 为普适气体常数；T 为系统的温度，用热力学温度表示。

1.7 尺寸稳定性（热和吸湿）

在复合材料中尺寸的变化一般是温度和/或吸湿量的函数。利用机械、光或电的传感器可以检测试样在长度或体积上的变化，并将其作为温度或时间的函数而记录下来。业已使用了测量线膨胀的几种技术，例如刻度盘量规、千分尺、望远镜、直线位移差动变压器式传感器（LVDT)、干涉仪和 X 射线衍射图。

1.7.1 尺寸稳定性（热）

随着温度的变化大多数材料会改变其尺寸，大多数材料随温度增加而膨胀。各向同性材料一般包括块状金属、聚合物和陶瓷材料，按照定义，它们沿所有方向相等地膨胀。用于增强这些块状材料的增强纤维可以是也可不是各向同性的。例如，无机的纤维如玻璃、硼和其他陶瓷是各向同性的，而有机纤维例如碳、芳纶、聚乙烯和其他材料不是各向同性的。

通常热稳定性是用热膨胀系数（CTE）来定义，以符号 α 表示，典型的单位是 10^{-6}/K（每一度热力学温度的微应变)。一般来说，CTE 为温度的函数，对于给定材料 CTE 不是一个唯一的数值。

有 4 个 ASTM 标准用于测量非增强（纯的）聚合物及其复合材料的热膨胀的试验测定。ASTM D 696 – 03 是这些标准中最为简单的一个，它仅适用于 ~ 30 ~ 30℃的比较窄的温度范围。ASTM E 228 – 95 利用类似的设备并且规定了 – 180 ~ 900℃的使用温度范围，尽管对超过 500℃的使用给出一些小的告诫。ASTM E 831 – 00 利用热力学分析（TMA）来测量热膨胀。使用温度范围为 – 120 ~ 600℃，并建议，根据具体的仪器和所用的标定材料，这个范围可以扩大。ASTM E 289 – 04 利用干涉测量法，它允许热膨胀系数的测量可低达 0.01/K。其使用温度范围为 – 150 ~ 700℃，同样还建议，根据所用的仪器和标定的材料，这个范围可以扩大。比起膨胀计来说，干涉测量法要求操作者具有更高技艺和更为谨慎，并具有较复杂的仪器。

1.7.2 尺寸稳定性（吸湿）

由于吸湿引起的尺寸稳定性习惯上用湿膨胀系数（CME）来定义，它用符号（来表示。复合材料在不同的方向有不同的 CME 值，而一般未增强（纯）聚合物在所有方向膨胀相同。未增强聚合物的湿膨胀系数方便地以单位 10^{-3}/%（质量分数）M 来表示，而增强聚合物的湿膨胀系数值方便地由单位 10^{-6}/%（质量分数）M 或 ppm/ΔM 来表示。热膨胀系数一般用 10^{-6}/℃（/℃）来表示。由于温度变化和吸湿变化所导致的应变分别正比于 $\alpha\Delta T$ 和 $\beta\Delta M$，可认

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

为湿膨胀对于尺寸稳定性的作用大于热膨胀的作用。目前还没有关于吸湿尺寸稳定性试验的适用标准，但可参考 MIL - HDBK - 17F 第 1 卷节提供的方法。

1.8 热传导性

聚合物基复合材料的热传导性是适用于所有热流情况所需的热响应性能。对稳态和瞬态的热流情况均有可用的测量方法。对于稳态热传输特性，有几种 ASTM 试验方法，可将它们分为两种类型：无条件（或主要的）测量法（C 177 - 04)，除非为了确认精度或建立对认可标准的跟踪能力，该方法不需要热流基准标准；比较（或二次的）法（E 1225 - 04，C 518 - 04)，在该方法中其结果直接取决于热流基准标准。

1.9 比热容

比热的定义为单位质量材料在单位温度变化时材料内能的改变量。实际上，在常压或常焓下的比热容，c_p，是被测定的量，在标准国际单位制中以 J/（kg·K）表示。用于测定聚合物基复合材料比热的标准试验方法是 ASTM E 1269 - 95，基于差动扫描热量计（DSC)。该试验一般应用于热稳定固体且正常工作范围为 - 100 ~ 600℃，可以覆盖的温度范围取决于所采用的仪表及试件托架。

1.10 热扩散

热扩散是由瞬态热流状态导出的材料热响应性能。如果给定密度和比热容，可以利用热扩散系数，α，由以下关系式确定材料的热导率

$$\lambda = \rho c_p \alpha$$

式中，λ 为热导率；ρ 为密度；C_p 为比热容。

标准试验方法，闪光法，ASTM E 1461 - 01，用于确定均匀不透明的固体材料的热扩散。采用特殊的预防措施，此方法也可用于某些透明材料及复合材料。

1.11 出气

空间用的光学设备和部件曝露于各种各样的粒子和分子污染源。当选择或规定材料时，必须分析材料出气引起的分子污染。分子污染会降低太阳电池的功率输出，并且可能显著降低光学元件的流通量，特别是紫外线（UV)。有两个 ASTM 试验方法用于测量由测试材料可能出气所产生的分子污染量。采用 ASTM E 1559 - 03 来获得在设计光学系统中模拟放气和污染的有用的数据。ASTM E 595 - 93（2003）主要是一个筛选技术，它被用于制成有助于材料选择的可能的污染分类的表格。

1.12 阻燃和烟雾生成

对于有机基复合材料在被占据的空间中的应用，特别关注的一个问题是偶然的（或有意的）失火可能导致结构损坏的可能性。问题的第二个方面可能使第一个方面的问题显著扩大。黏结剂可能起火并支持火焰在复合材料表面的蔓延，而且还要释放热量及产生可能有毒的烟雾。

1.12.1 火焰蔓延试验方法

有关许多复合材料的应用，对可居住环境，火焰蔓延的可能性应该是首要被提出和克服的问题。需要测定遏止火灾蔓延的可能性，包括阻碍热从外火达到复合材料的表面或抑制树脂对于火的固有响应。对此有下列试验标准可用：ASTM E 84 - 05“建筑材料表面燃烧特性”，ASTM E 162 - 02a“采用辐射热能源的材料表面燃烧特性”，ISO 9705“火灾试验——关于表面产物的全尺寸房间试验”和 ASTM E 1321 - 97a（2002）“确定材料起燃及火焰蔓延性能”。

1.12.2 烟雾和毒性试验方法

对此有下列试验标准可用：ASTM E 662“固体材料生成烟雾的光密度率”，NFPA 269“开发用于火灾灾害建模的毒效数据”。

1.12.3 热释放试验方法

有关火灾的研究及火灾动力学认识的发展已使得热释放率（HRR）作为主要的火灾危害指标凸现出来。可以用热释放率来描述一组给定的燃料负荷、几何构型和通风条件情况下的火灾灾害，而且火灾灾害分析应该包括由小尺寸热释放率试验所得出的材料相应的火灾响应参数。基于热释放率测量的可能的火灾灾害评估也推广用于复合材料。热释放率，特别是其峰值，为确定火灾环境的范围、蔓延和抑制要求的主要特性。对此有下列试验标准可用：ASTM E - 1354 - 04a“利用氧消耗热量计所得的材料和产品的热和可见烟雾释放率”和 ASTM E 906 - 04“材料和产品的热和可见烟雾释放率”。

1.12.4 抗火灾试验方法

火灾的强度和持续时间变化很大，为给定的舱室选择与潜在火灾威胁更匹配的那些组件，了解某些建筑物的组件对于各种火灾威胁的抵抗力的知识是重要的。这里，对火灾的抵抗力是指在火灾期间材料继续发挥其结构作用的能力。相关的试验标准有：ASTM E119 - 00a“建筑结构和材料的火灾试验”，ASTM E1529 - 00“确定大的油气田火灾对结构元件和组件影响”以及 UL 1709“结构钢防护材料的快速起火试验”。

2 基本力学性能

2.1 拉伸性能试验

复合材料拉伸试验方法是最基本的试验方法，此试验可测定复合材料的如下单向性能：E_{1T}为沿纤维方向的拉伸弹性模量；E_{2T}为垂直于纤维方向的拉伸弹性模量；X_{1T}为沿纤维方向的拉伸强度；X_{2T}为垂直于纤维方向的拉伸强度；v_{12}为主泊松比；ϵ_{1T}为沿纤维方向的断裂应变；ϵ_{2T}为垂直于纤维方向的断裂应变。

目前，在拉伸性能试验中采用的试样主要包括直条形、变截面形和夹层结构三类。

2.1.1 采用直条形试样试验方法

对于高性能的复合材料来说，直条形试样是被广泛接受的一种试样形式，被多数的复合材料拉伸试验标准方法选用（GB 3354—1999、ASTM D 3039M—00a 等)。直条形的试样具有形状简单，易于加工；工作段较长，在测试的标距段内的应力分布均匀；可方便地同时进行弹性模量、强度以及断裂伸长率的测量；适用范围广泛等特点，除了适用于单向层压板拉伸性能试验之外，还可应用于多向层压板以及编织物增强复合材料的拉伸试验。对于多向及织物增强复合材料的试验，有时试样的宽度需要加宽些。

直条形拉伸试样的形状如图 15.4-2 所示，尺寸如表 15.4-1 所示。

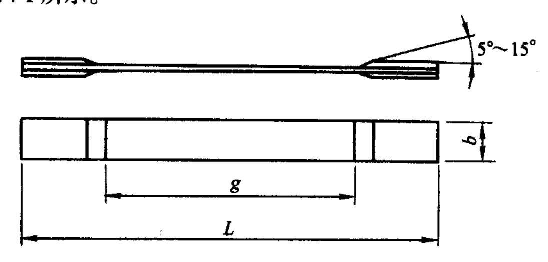


图 15.4-2 直条形拉伸试样形状示意图

表 15.4-1　典型的拉伸试样尺寸　mm

铺层形式	GB 3354		ASTM D 3039	
	试样尺寸	加强片长	试样尺寸	加强片长
$[0]_{ns}$	230×15	50	250×15（厚 1.0）	56
$[90]_{ns}$	170×25	50	175×25（厚 2.0）	25
$[0/90]_{ns}$	230×25	50	250×25（厚 2.5）	—
均衡对称板				
随机取向短纤维板			250×25（厚 2.5）	—

这类方法的拉伸应力通过加强片与试样间的剪切界面传递到试样上，通过在试样工作段用引伸计或者应变片测量应变，测定材料的弹性常数。

为了降低加载引起的局部应力集中，该试样在夹持区域粘贴加强片，加强片具有保护试样表面、传递载荷与均化应力分布等作用。

然而，加强片的设计仍然存在一些技术问题，而且设计不当的加强片界面将使破坏发生在邻近加强片部位，达到一个不可接受的比例，导致非常低的试件强度。若要使结果可以接受，仍优先选择易于应用、价格便宜、无斜面的 90°加强片。最新的对比工作进一步证实，一个成功设计的加强片更多地取决于采用足够韧的胶黏剂而不是加强片的角度。应用具有韧性胶黏剂的无斜度加强片将优于已应用的胶黏剂韧性不够的斜削加强片。因此，对于粘接加强片的采用，胶黏剂的选择是最为至关重要的。

当然，解决加强片问题的最好方法是不用加强片，在允许的情况下，尽量避免粘贴加强片。很多种多向铺层试样，可以不用加强片。90°试样可不粘贴加强片，但试验时夹持力对试样的表面不应造成严重的损伤。

0°及 90°试样对加载的对中性要求都很敏感，对于 0°试样，很小的偏载对拉伸强度的影响是非常显著的，有文献表明，1°的偏轴加载会造成拉伸强度降低达 30%左右；对于 90°试样，对中不好更是对试验结果造成显著的影响。虽然已有研究工作试图用 $0_m/90_n$ 正交铺层的试样来代替单向试样，但在未形成标准方法之前，现有的方法仍会继续采用。需要尽量设法减小装夹时的偏斜。具体措施包括：定期检查试验设备的同轴度，必要时做出相应调整，以确保试验设备处于良好同轴度的工作状态；安装定位销可使试样达到自动定位的目的；建议在试样的两侧粘贴应变片（图 15.4-3），根据式（15.4-5）~式（15.4-7）检测试样两边变形的差异程度，在1 000 με以内，Btotal 的值应在 3%~5%范围内。

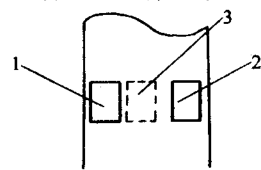


图 15.4-3　应变片粘贴位置示意图

1，2—正面；3—背面

$$B_y = \frac{\varepsilon_{ave} - \varepsilon_3}{\varepsilon_{ave}} \times 100 \quad (15.4\text{-}5)$$

$$B_z = \frac{4/3\ (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{\varepsilon_{ave}} \times 100 \quad (15.4\text{-}6)$$

$$B_{total} = |B_y| + |B_z| \quad (15.4\text{-}7)$$

$$\varepsilon_{ave} = (|\varepsilon_1| + |\varepsilon_2|)/2 + |\varepsilon_3|/2$$

正式试验开始之前，一般都需要对试样进行预加载，预加载有时需要反复进行，预加载的目的在于调整纤维变形的一致性，从而得到线性程度较好的试验应力-应变曲线，但每次预加载的载荷均应不超过破坏载荷的 50%，且加载过程中不应有纤维断裂声。

2.1.2　采用变截面试样试验方法

除了直条形的试样外，尚有一些方法采用变截面试样，大体上，变截面试样可分为变宽度试样、变厚度试样以及变宽度及厚度试样。变厚度试样以及变宽度及厚度试样的典型代表有采用厚度减薄试样的 RAE 以及截面等应力设计的流线型试样等。采用变宽度试样的试验方法一般多用于强度较低的材料，且要求材料的剪切强度应足够高，在拉伸破坏之前不会发生试样加宽段剪切破坏。变宽度试样最初用于塑料材料，也有很多人用于复合材料，此类试样工作段宽度减窄，用较大的圆弧作为过渡连接区，因其形状常被称为狗骨或哑铃形试样。对于单向复合材料来说，宽度改变对于拉伸试验的改善不大。由于过渡区加工使得纤维被切断，对于单向纤维增强复合材料，整个夹持区的载荷无法通过基体剪切传递到工作段，由于变化的宽度导致沿纵向纤维方向发生劈裂而失去改善应力分布的意义，还将导致破坏模式复杂化。因此，这种形状不适用于 0°单向情况。然而，这种试样能够很好地用于织物复合材料或者非单向的层压板。由于此类试样对改善多向层压板及织物增强复合材料有一定的效果，已被一些标准方法采用。但是由于该试样的工作段比较短且窄，对于编织花纹较大的材料，很难保持完整的编织花纹。

从实际加工方面看，变宽度试样对于加工质量具有较高的要求，直线段与变宽度区的连接必须平滑过渡，否则极易造成因连接位置破坏致使试验失败。基于上述原因，直条形的试样仍是目前应用最为广泛的试样形式。

2.1.3　采用夹层结构试样的试验方法

利用夹层结构的弯曲试验，可以实现复合材料层压板的拉伸试验（图 15.4-4）。对夹层结构施加弯曲载荷时，其上下两个面板分别受压缩和拉伸载荷，在此基础上，人为控制使结构发生预期的面板拉伸破坏，即可实现面板材料的拉伸试验。此方法尤其适合单向复合材料 90°拉伸性能试验。

为了实现预期的破坏模式，即这里的拉伸破坏，可将同样铺层结构的受压面板厚度增加 1 倍。

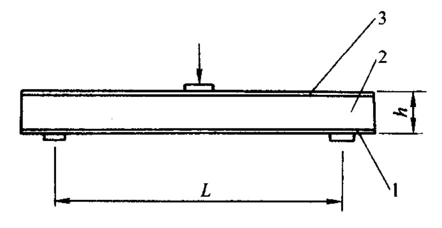


图 15.4-4　基于夹层梁弯曲的拉伸试验方法示意图

1—被测表面；2—芯子材料；3—上表面

目前阻碍这种方法广泛使用的问题就是试样以及试验的成本问题。

观察破坏模式对于复合材料试验是至关重要的。由于材料的复杂性导致了其破坏模式的多样性，如果同一组试样的破坏模式各不相同，则对这组试样的试验结果的统计与分析也就毫无意义了。因此，必须充分了解试验的原理并确定可接受的破坏模式。宏观上，正常的单向板的纵向（0°）拉伸破坏以纤维断裂为主，伴以横向及纵向的基体开裂、分层等其他损伤，而横向（90°）拉伸破坏则相对比较简单，破坏为沿纤维方向的单一断面。这就要求试验记录不仅仅记录破坏载荷、应变等信息，还要注明破坏模式、位置等信息，一旦发现异常的不可接受的破坏模式，应立即舍弃此试样的结

果。另外，观察破坏模式有助于分析试验结果的合理性及异常数据的产生根源。

不同材料状态的试样，其试验的稳健程度不同，也就是说受试样准备以及试验变化因素影响程度不同。其中最不稳健的就是0°单向试样，由试样准备和试验过程中造成的纤维偏轴1°，可造成30%的强度损失。90°方向的单向试样也存在着同样问题。而且这类试样对试验加载条件也非常敏感，这就要求在试样准备和试验过程中都要十分小心。试样准备对试验结果有显著影响，对单向试验尤其明显，准备时应注意纤维方向对正、试样加工面的加工质量、加工损伤等一系列的问题。为了克服这种困难，已有人尝试采用更稳健的[0/90]正交铺层试样来代替单向试样。这种铺层的试样，对加强片粘贴等试验操作不敏感，甚至无需粘贴加强片，也可以得到完全可靠的试验结果。因此，普遍认为，采用[0/90]正交铺层试样可降低试验成本，增加试验结果的可靠性。

2.2 压缩性能试验

复合材料压缩试验多年来一直是被国内外学者广泛关注的一个热点，至今已经提出许多试验方法，这些方法各具特色。大体上，这些试验方法的分类可根据其加载形式及试样的支持形式来分类，如表15.4-2。

表15.4-2　复合材料压缩试验方法分类及特点

分类方式	加载形式	主要技术特点	代表标准
按照加载形式分类	剪切加载	通过加强片与试样间的剪切将外载荷传递到试样的工作部分	ASTM D 3410－03、GB/T 3856－83
	端部加载	直接将压缩载荷施加于试样的端部，可采用复合材料平板或夹层结构试样	ASTM D 695－02a
	混合加载	侧向剪切加载同时也对试样的端面进行加载	ASTM D 6641 D 6641M－01
	其他类型	采用蜂窝夹层结构弯曲来实现复合材料板的压缩试验	ASTM D 5467－97（2004）
按试样支持分类	短标距无侧支	试样标距部分短，不会发生总体失稳	GB/T 3856—83
	长标距有侧支	试样标距段长，需特殊的防失稳装置	ASTM D 695－02a GB 5258—1995

两种分类方法从不同的侧面来反映试验方法的特点，互为补充，二者组合起来，可以更为全面地描述复合材料压缩试验方法的特征。实际上，每个试验方法具有不同的加载形式、试样形状、试样及夹具形式等方面的特征。归纳起来，目前常用的压缩方法有三类：采用短标距试样的试验方法，采用长标距试样的试验方法和利用蜂窝夹层结构的试验方法。

2.2.1 采用短标距试样的试验方法

此类方法以ASTM D3410及GB/T 3856为最典型的代表（Ⅰ类），我国于1982年提出了GB/T 3856标准的最初版本，其形式基本上与ASTM D3410－750一致，主要差别是标距段比ASTM D3410略长，至今仍在使用。而在ASTM D3410/3410M－03中已改为采用如图15.4-5所示的矩形套筒压缩夹具。

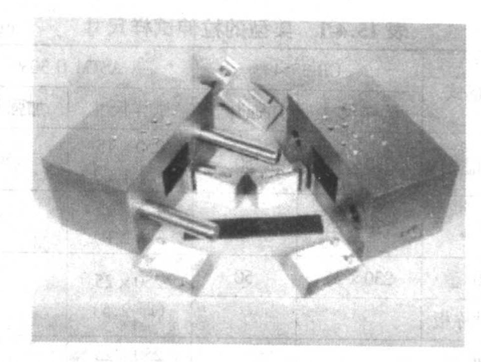


图15.4-5　矩形套筒压缩试验装置示意图

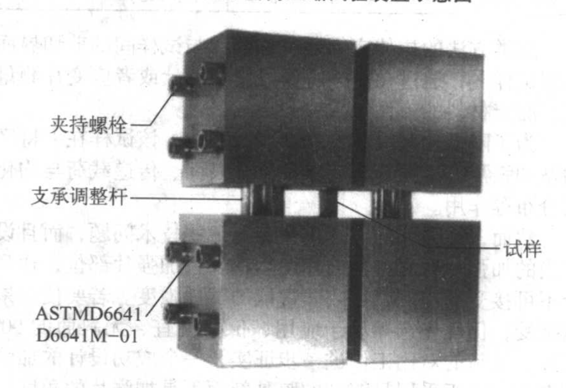


图15.4-6　复合加载压缩试验夹具示意图

剪切型加载会在加强片的前端造成应力集中，且由于采用短标距试样，因而加载会对试样标距区造成影响，使其应力分布不均匀，尽管如此，此类方法目前仍是主流的试验方法。对此类方法的一个重要的改进就是采用剪切与端部的复合加载。我国早在20世纪80年代末就提出了一个采用复合加载的航空部级标准，ASTM于2001年也提出了相应的标准ASTM D 6641－01，复合加载压缩试验夹具如图15.4-6所示。

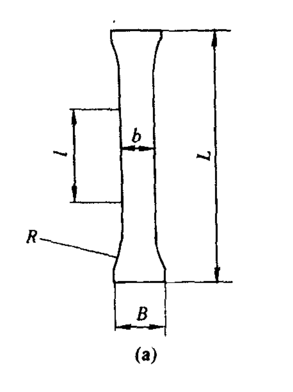
ASTM D 6641/D 6641M－01的复合加载方法可以用于测量复合材料层压板的压缩模量和压缩强度，通过调节夹持螺栓的拧紧力矩，可以控制夹具中试件的端部载荷与剪切载荷的比率。标准试件为无加强片的直边层压板，层压板应对称均衡且至少包含一层0°层，其长度为140 mm，宽度为12 mm，工作段长度为12～25 mm，厚度则没有明确规定。与D 3410相比，夹具较轻，也较便宜，并且在非室温环境下使用效果较好。其局限性在于无加强片标准试件仅限于0°层最多为50%或与之等效的层压板。对于纤维方向性很强的复合材料或0°层位于表面的试件，用于强度测量时需要采用加强片。而对于单向复合材料（0°层方向），可以用于测定模量和泊松比，但不能测定压缩强度。

这里推荐采用复合加载的方式，主要因为采用复合加载方法可以在实际操作中有效地避免剪切加载过程中打滑以及试验中因加强片脱落而造成的数据不可靠的现象，并且在非室温环境下使用效果较好。

2.2.2 采用长标距试样的试验方法

此类方法（Ⅱ类）的最典型的代表是ASTM D 695－02a，该方法是针对塑料平板压缩而提出的试验方法，后被用于复合材料试验，该方法采用一个哑铃形的长标距试样，两侧带有防失稳的侧支板，通过端面直接施加压缩载荷，如图15.4-7所示。

由于此方法采用端面加载，其应力集中主要在试样的端部，这就大大减小了加载对试样标距区应力分布的影响。但是由于侧向支持的引入，又在标距区内带来了一个附加的应力场，更为严重的是，经常会因端部载荷引起端面压塌等不



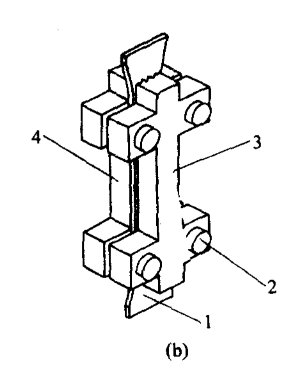


图 15.4-7 端面加载压缩试验方法试样与装置示意图（ASTM D695）

1—试样；2—锁紧螺栓；3、4—侧支板

正常的破坏模式，造成数据偏低，实际上作为塑料平板的试验方法，此方法更适用于树脂基体等低强度材料的压缩性能试验。尽管存在各种问题，此方法仍有许多人采用，但多推荐此方法用作工艺过程与质量控制，而不用于材料设计参数试验。

为了更适用于复合材料压缩试验，后来出现了许多改进的方法，改进后的方法或多或少保留了原方法的部分特点，这些改进的方法有效地改善了原方法的适用性。我国的GB/T 5258—1995即是一种改进的方法，它采用长标距试样，带有侧向支持，采用侧向夹持加载。

2.2.3 利用蜂窝夹层结构的试验方法

此类方法采用复合材料面板的夹层结构试样，利用夹层结构四点（或三点）弯曲或侧压加载，来实现对其面板复合材料的压缩试验，较常用的是夹层结构三点弯曲试验方法（图15.4-8），通过适当设计，使破坏发生在压缩受载面，从而获得面板材料的压缩强度及模量。ASTM D5467 - 00（2005）是采用夹层结构弯曲的压缩试验方法。

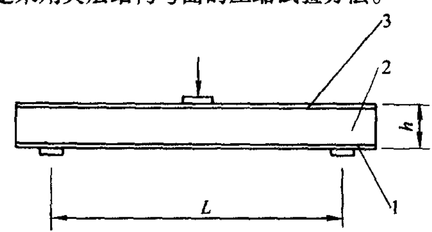


图 15.4-8 基于夹层梁弯曲的压缩试验方法示意图

1—外表面；2—芯子材料；3—被测表面

有资料报道，采用此方法获得的压缩强度比ASTM D3410结果高出10%～15%。弯曲加载的方法更适用于单向复合材料压缩试验。

此类试验方法试样制备与加工困难、材料价格昂贵。从试验技术方面来讲，试验技术复杂，具有多样的破坏模式，而其具体破坏形式是决定试验结果是否合理的重要依据，这就要求测试人员具备相应的专业技术知识。正是上述各点限制了该方法的普遍采用。

2.2.4 试验方法综合评价与选择

将上面所介绍的三种基本的复合材料压缩试验方法综述如下：第一类采用短标距试样，通过特殊设计的夹具对试样施加压缩载荷，载荷由夹持段通过剪切传递至试样，典型代表有ASTM D3410圆筒型夹具的方法、IITRI方法等；第二类试样通常具有较长标距，为了防止失稳，需要侧向支撑装置，国内的GB/T 5258—1995及ASTM D 695端面加载试验方法等属此类；第三类方法采用复合材料面板的夹层结构，对复合材料夹层结构施加弯曲或侧压载荷，获得面板复合材料的压缩性能，此类方法原料、试样制备及试验技术等各方面都很复杂而较少采用。

对于如此众多的方法，在选择时就面临着不同方法比较及评价的问题。对一个试验方法的评价首先是其结果可靠、分散性小，失效模式正常一致，试验装置简单可靠，不会给试验结果带来附加的影响。目前，有许多文献对各种方法给出试验结果的对比，本文给出了几种常见的典型压缩试验方法材料加工、试验技术以及试验结果方面的综合评价（表15.4-3）。

表 15.4-3 典型压缩试验方法综合评价表

方法及夹具	材料与工艺				试验技术			试验结果			
	材料	工艺	加工	成本	设备	夹具	试验技术	强度结果	模量结果	重复性	适应性
GB 3856	A	A	A	A	A	B	B	A	A	B	C
D 6641	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	B
D 695	A	A	B	B	A	B	B	B	D	B	B
改进的D 695	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	B
夹层结构弯曲	C	B	C	C	A	C	C	A	A	B	C
GB 5258	A	A	B	B	A	C	C	B	C	B	C

注：A表示优秀；B表示较好；C表示一般；D表示差

由于表中所列出项目有限，且由于种种原因的影响，这种评价可能会带有一定的片面性，但这种方法对于选择与评价压缩方法较为有效，在一定程度上具有参考价值。如果对每项给出量化分数及相应的加权数，则可最终给出各方法的量化排序。本文仅给出定性评价，故未列出名次排列一栏。此方法对于综合选取适当的压缩试验方法是非常有效的。

2.2.5 试验方法的改进与发展

1）微夹层结构压缩试验　该方法被认为是近年来提出的对压缩试验方法最有效、最有希望的改进，它采用了由试验的复合材料作为上下面板，中间由树脂夹芯构成的试样，因其与夹层结构相比，具有微小的试样尺寸，故被称为微夹层试样。该方法有效地提高了单向复合材料压缩强度试验结果。已有资料显示，采用此方法获得的AS4/3501—6复合材料的单向压缩强度可达到2 020 MPa，对其他单向材料也有明显的提高，采用这种方法，将会对复合材料压缩强度有新的认识。此法用于二维编织的复合材料压缩试验时，显示了与其他方法相近的结果。

2）交叉铺层层压板推算法（正交铺层等）　由正交铺层或者角铺层试样确定单向复合材料压缩性能的工作同样引起了许多研究者的兴趣，研究结果表明，该方法同样能够获得与微夹层方法相差不大的结果，也可以在很大程度上对复合材料的压缩强度有所改善，其中正交铺层是一种很好的铺层方案。

3）采用厚度减薄试样　另一个较为有效地改进方案是采用厚度减薄试样，在预先成形的厚板的相应工作段位置加工至规定的试样厚度，过渡部分由圆弧连接。这类试样可以有效地改善试验结果。

2.3 面内剪切性能试验

复合材料层压板面内剪切特性是一项重要的性能指标，面内剪切试验方法的问题，多年来一直是最为人们关注的课题。至今为止，已经出现了多种试验方法，包括±45°纵横剪切、双V形槽剪切、薄壁筒扭转、10°偏轴拉伸法、轨道剪切、方平板对角拉伸方法、十字梁弯曲法、平板扭转法等方法。

2.3.1 ±45°纵横剪切方法

根据材料力学理论可知，复合材料在承受拉伸载荷时

±45°偏轴方向上为切应力，该方法通过对 $[\pm 45°]_{ns}$ 交叉铺层的试样拉伸加载，并根据拉伸试验结果导出单向复合材料的面内剪切强度及模量。方法简便易行，便于推广应用。ASTM 已将其作为标准试验方法而加以采用（ASTM D3518—94（2001)），我国也将其列为国家标准（GB/T 3355—1982)。该方法适用于测定单向复合材料板的面内剪切性能。

测定剪切模量需要记录纵向与横向应变的试验结果，可采用纵横双向引伸计测量纵横两向的应变，或者在试样中部粘贴 0°，90°应变花。纵横剪切模量按照式（15.4-8）计算：

$$G_{12}=\frac{\Delta P}{2bh\Delta\varepsilon_x\ (1-\Delta\varepsilon_y/\Delta\varepsilon_x)} \tag{15.4-8}$$

式中，G_{12} 为纵横剪切弹性模量，MPa；b 为试样宽度，mm；h 为试样厚度。ΔP 为载荷-应变曲线直线段上选取的载荷增量，N；$\Delta\varepsilon_x$ 为与 ΔP 相对应的试样轴向应变增量；$\Delta\varepsilon_y$ 为与 ΔP 相对应的试样轴线垂直方向应变增量。

纵横剪切强度按照式（15.4-9）计算：

$$S=\frac{P_b}{2bh} \tag{15.4-9}$$

式中，S 为纵横剪切强度，MPa；P_b 为试样破坏时的最大载荷，N；b 为试样宽度，mm；h 为试样厚度，mm。

±45°偏轴拉伸法具有试样制备简单、加载简单、重复性好等优点，但这个方法存在一个与切应力等量级的拉伸正应力场影响，且存在边缘层间应力影响。

2.3.2　采用双 V 形槽试样的剪切方法

采用双 V 形槽试样的剪切方法最先由 Iosipescu 提出用于金属圆棒材料的剪切试验，M. Arcan、J. M. Sleptetz 及 D. E. Walrath and D. F. Adams 分别根据此类方法的原理，将其用于复合材料剪切试验，形成了几种不同版本的方法，即所谓的 Arcan 圆盘剪切、反对称四点弯曲 AFPB 法及 Iosipescu 法，这些方法已成功地用于单向、多向铺层及编织增强的复合材料，且与薄壁筒扭转相比，具有很好的精度。

ASTM 于 1993 年首次将双 V 形开槽剪切方法列为标准试验方法（ASTM D 5379—1993)。该方法适用于测定复合材料单向板、多向层压板以及二维编织复合材料的面内剪切试验，同时，不同方向上切取试样，可适应不同的应用要求，可以用于面内（1-2 向)、层间（2-3 及 1-3 向）的剪切性能测试，是一种很有前途的试验方法。我国也已形成航空部标准（HB 7237—1995)。试验装置示意图如图 15.4-9 所示。

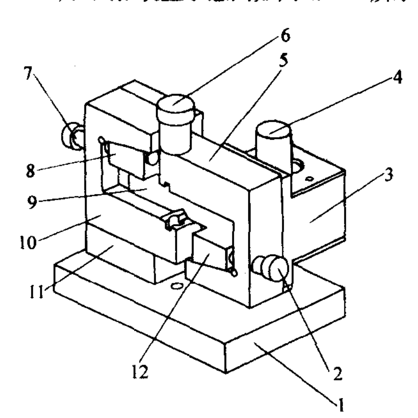


图 15.4-9　剪切试验装置示意图

1—底座；2、7—锁紧螺钉；3—导向轴外衬套；4—导向轴；5、10—试样装夹槽；6—加载柱；8、12—限位调整块；9—试样；11—L 形支座

试验时，试样插入试验夹具的两部分的凹槽内，调整试样两个开槽根部与试验加载轴线重合。开动试验机，带动夹具的上半部分向下移动，从而实现对试样的剪切加载。

面内剪切模量 G_{12} 测试时，需要在试样中部的工作区粘贴 ±45°方向的应变花，应变花贴在试样工作区中心 2 mm 宽（0°纤维方向)、3 mm 高的区域内，粘贴时应确保丝栅的方向沿 ±45°方向。所选用胶黏剂固化时应保证不损坏试样加强片胶接层及应变片，也不能对材料性能有影响。测定剪切模量及剪切应力-应变曲线时，可使用自动记录装置。

面内剪切弹性模量按式（15.4-10）计算：

$$G_{12}=\frac{\Delta P}{Wh\ (\Delta\varepsilon_{45}-\Delta\varepsilon_{-45})} \tag{15.4-10}$$

式中，G_{12} 为纵横剪切弹性模量，MPa；ΔP 为载荷应力－应变曲线线性段内的载荷增量，N；W 为试样两 V 形槽根部之间距离，mm；h 为试样厚度，mm；$\Delta\varepsilon_{45}$ 为与 ΔP 对应的沿 45°方向的应变增量；$\Delta\varepsilon_{-45}$ 为与 ΔP 对应的沿 －45°方向的应变增量。

面内剪切强度计算按式（15.4-11)：

$$S=\frac{P_b}{Wh} \tag{15.4-11}$$

式中，S 为面内剪切强度，MPa；P_b 为施加的破坏载荷，N；W 为试样两 V 形槽根部之间距离，mm；h 为试样厚度，mm。

0°试验的曲线在破坏之前，有一个小的载荷峰值（图 15.4-10)，有的试验是两个相邻的小峰，这对应的是沿开槽根部沿水平方向的开裂，此开裂不在试样工作区域，继续加载才导致最终的工作区域的剪切破坏。

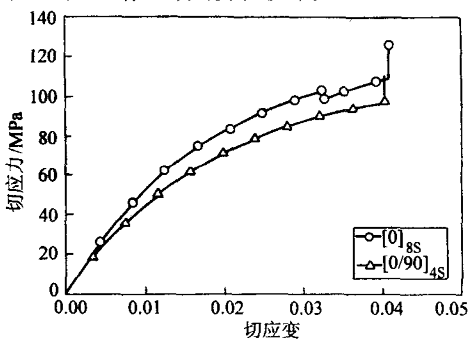


图 15.4-10　0°试样剪切试验曲线（T300/5222）

试样中 V 形开槽的引入，致使应力分布比不开槽时更均匀，而应力分布的均匀程度则与试样材料的各向异性程度有关，在所有铺层中，$[0/90]_{ns}$ 层压板的应力分布最均匀。

初始破坏是由 V 形槽根部应力集中引起的，而 $[0/90]_{4S}$ 铺层就不会出现初始破坏峰值，这也是因为 $[0/90]_{4S}$ 铺层的槽根部应力集中不显著。从剪切强度的试验结果来看，$[0]_{nS}$ 试样的强度明显高于纵横剪切结果，与 $[0/90]_{4S}$ 结果相比，也明显偏高（表 15.4-4)。主要原因在于剪切应变及变形太大，导致纤维方向在变形后发生改变并承受拉伸载荷。而模量偏高的原因是槽根部应变集中。可见，采用 $[0/90]_{ns}$ 铺层是比较好的选择。

表 15.4-4　双 V 形开槽剪切试验结果与纵横剪切对比（T300/5222）

性能	双 V 形槽剪切方法				纵横剪切方法	
	$[0]_{8S}$		$[0/90]_{4S}$		$[\pm 45]_{4S}$	
	强度 /MPa	模量 /GPa	强度 /MPa	模量 /GPa	强度 /MPa	模量 /GPa
平均值	124	5.47	114	5.07	91.9	4.97
标准差	4.55	0.24	2.69	0.08		

实际上，当剪切应变过大时，无论是试验测量，还是从基本的力学原理上来考虑，处理起来都存在一定的困难，且由于变形的影响，会使试验结果的可靠程度大大降低，在ASTM D5379中已明确提出了应以特定变形点处的切应力定义为剪切强度。应该说这种定义的方法是可行的，同时也具有实际意义，因为在实际结构中，为了确保结构的整体刚度与完整性，不能允许太大的变形存在。

由于试样尺寸小，限制了该方法应用于花纹较粗的编织复合材料，这是因为如此小的试样工作区域，无法确保完整编织花纹。

2.3.3 其他剪切试验方法简介

除了上述两种常用的方法外，还经常能见到另外几种方法，下面将简要介绍这些方法的特点及适用情况。

1）**薄壁筒扭转法** 该方法是公认的最理想的剪切试验方法，这种方法可以产生均匀的纯切应力状态，理论及试验研究均以它作为比较的基准。试验时，筒的两端施加扭矩，试样处于切应力作用的状态，且切应力沿圆周分布很均匀，壁筒很薄，可以忽略沿厚度方向的应力梯度，因而可获得理想的剪切性能。但从试样成形、加工以及试验装置、操作等方面考虑，都需要比较复杂的装置与技术，更重要的是，对于复合材料，由于圆筒及平板成形工艺不同而造成的性能差异是不可忽略的，因而限制了该方法的实用价值。

2）轨道剪切法 该方法是ASTM D 4255推荐的方法，该方法最早于1983年提出，2001年在原版本的基础上作了改进，又推出新版本。作为一种简单的复合材料层压板的试验方法，被广泛地用于航空复压材料面内剪切性能试验。根据试验装置的不同，又可分为双轨道剪切法和三轨道剪切法。其中三轨道剪切法具有比较均匀的切切应力分布区，但需要比双轨道剪切法更大的试样。此类方法可以较好地用作剪切模量试验，而在用于强度试验时，在很多场合下由于非剪切因素造成的破坏使得试验失败。J.M. Whitney等在分析此试验方法时认为：边缘效应的程度以及试样沿宽度方向上的应力分布均匀性依赖于试样标距段内的长宽比（L/W）以及材料弹性常数关系（G_{xy}/E_y）的比值。许多研究结果表明，当 $L/W \geq 10$ 时，边缘效应可以忽略不计，可以获得均匀的剪切应力状态。当层压板的等效泊松比满足关系 $v_{xy} = v_{yx} \approx -1$ 时，边缘效应无法克服，应力分布变得很不规则，这就使得此类铺层的层压板试验结果不可靠。由轨道剪切试验方法测出的弹性模量对于 L/W 值不敏感，这是因为测量是在试样中心区域内进行的，中心区域内的应力分布是比较均匀的。在具体实施时，通过导轨在试样上施加比较均匀的切应力场，但常常伴有很大的取决于导轨刚度的正应力场，而且试样尺寸很大，加工困难，也给试验本身带来了困难。

3）10°偏轴拉伸法 偏轴拉伸用于复合材料的剪切性能测试，此类方法仅适用于单向复合材料剪切性能的测定。偏轴角度也可以取其他值，最优的角度是相对剪应变 $\gamma_{12}/\varepsilon_{11}$ 达到极大值时的角度，此时切应力达到其临界值。这个角度依赖于弹性各向异性程度及被测材料的强度特性。对于先进复合材料来说最优的角度一般是10°~15°，通常采用10°偏轴拉伸。由于应力对于偏轴角度的变化十分敏感，采用此方法试样切取方向、加载方向及应变片粘贴方向的要求比较严格。同时，为了应力状态的均匀性，采用狭长的条状试样，其长宽比 L/W 一般在14~16之间。许多研究结果表明，此方法与±45°方法相比，剪切模量偏高，而剪切强度及剪切破坏应变偏低。

4）方平板对角拉伸及方板扭转 通过四角点加载的方平板扭转试验可以用来测定复合材料的剪切模量，此类方法是通过复杂的试验装置来实现的复合材料剪切试验方法。且本方法仅适用于小挠度的情况，只有当挠度值与板厚度之比 $w_P/t < 0.5$ 时，试验结果才是可靠的。在计算剪切模量时应注意选取在初始线性范围内。由于此方法的试样尺寸大、消耗材料多、试验装置及操作复杂，较少被采用。

2.3.4 试验方法的综合评价与选择

尽管已有如此多的方法，但仍很难确定出一个完善的试验方法，尤其很难得到理想的剪切强度。各方法中共同存在的剪切强度测试的困难主要在于边缘效应、试样形式、材料非线性、界面状态、应力分布等因素，常常导致过高或过低估计材料的剪切强度，正应力的存在也是导致剪切强度结果可疑的主要因素。实际上，没有一种方法能够对于所有材料自始至终都处于纯切应力状态；且测得的剪切强度与纯剪结果不一致，或者不是纯剪破坏，因而很难称之为剪切强度；现有试验方法测得的剪切强度没有一个可完全接受的比较标准，且试验的理论基础在变形过大时就不再成立，因此，采用指定变形条件下的切应力作为剪切强度或许会是更合理的方案，在1994年以后的版本中，ASTM D 3518将剪切模量的定义明确为经过2000和6000微应变点的割线模量，并且以5%剪切变形作为中止试验点。

薄壁筒扭转、轨道剪切、方平板对角拉伸方法、十字梁弯曲法、平板扭转法及双V形槽试样的剪切方法适用于单向及多向铺层的复合材料，同时也适用于各类编织复合材料。±45°纵横剪切适用于单向复合材料面内剪切性能的试验，原则上还适用于编织材料，但由于编织材料的经纬方向纤维比例不均衡，很难获得理想的切应力场，往往是一种正应力与切应力的混合场，即使对于经纬纤维比例相同的材料，也很难获得理想的剪切效果，且因纤维处于弯曲状态，宏观上最终破坏往往为拉伸形式断口。虽可获得剪切模量，但剪切强度的结果则较差。而10°偏轴拉伸法则仅适用于单向复合材料面内剪切性能参数的试验。

基于上述原因，应根据所选用材料的状况，选择适当的试验方法。

2.4 层间剪切性能试验

层间剪切性能试验是衡量层合复合材料的层间特性的试验方法，从一个应用的角度反映了复合材料基体与增强体之间的界面强弱，因为现有的试验方法仅仅能够近似地测出层间剪切强度，因而有些方法中又称为表观层间剪切强度。

短梁剪切方法是最常用的测量表观层间剪切强度的试验方法，此方法采用三点弯曲方法对复合材料短梁加载，当跨厚比足够小，剪切应力占主导地位时，试样发生层间剪切破坏，从而获得层间剪切强度。实际上，加载点及弯曲引起的正应力均对剪切强度造成影响，分析表明，试样的应力分布远不像经典梁理论那样。

理论上，试验要保证不发生弯曲破坏，只发生剪切破坏，即：

$$\frac{\sigma_f}{\tau} < \frac{\sigma_f^{ult}}{\tau_{ult}} \tag{15.4-12}$$

对于一般复合材料，弯曲强度约为剪切强度的15倍左右，故 $L/h < 7$，实际标准中常用 $L/h = 4 \sim 5$。

表15.4-5给出了短梁剪切试验的几种典型破坏模式。其中第一种破坏通常发生于中面或者接近中面的位置，比较接近理论上最大切应力位置，而第二种模式也是由切应力引起的多层相继开裂，以上两种模式是比较理想的破坏模式。对于第三种情况，比较难于判断，而4、5两种模式则是完全不可接受的破坏模式。发生弯断多是由于某种特殊的材料状态及试验条件造成纤维断裂发生在层间破坏之前，而挤压是由于诸如湿热、高温等条件引起的试样承载能力下降，在试验的全过程中没有明显的破坏点直至试样在支座间发生挤压，出现这种情况没有有效的试验结果。

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

表 15.4-5 复合材料层间剪切（短梁法）的几种破坏模式

序号	名称	注　解
1	单剪	剪切破坏发生在一个层间
2	多剪	多个层间都发生剪切破坏
3	混合	剪切破坏同时伴有局部折断
4	弯断	层间未发生破坏，试样弯断
5	挤压	未见明显层间破坏

另外，还有一种采用双面开槽试样的剪切试验方法，此方法已被 ASTM D 3846－02 采用，当前面所提到的短梁剪切方法不能有效地获得试验结果时，该方法依然有效。但同样应该指出，两个开槽间的切应力分布不是均匀分布，该方法获得的剪切强度依然是表观剪切强度。

该方法所用试样示意图如图 15.4-11 所示。

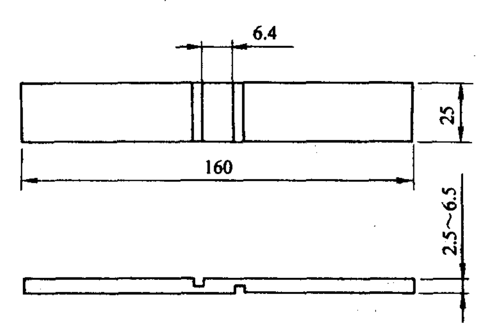


图 15.4-11 复合材料层间双面开槽层间剪切试样

2.5 弯曲性能试验

弯曲试验方法是一种方便易行的试验方法，广泛应用于复合材料的工艺控制、质量检验。对于一种复合材料体系，弯曲性能已经成为必不可少的性能评价参数。

从试验加载形式上来看，弯曲试验主要有三点弯曲和四点弯曲两类方法，其中三点弯曲是最为常用的一种弯曲试验方法。弯曲试验采用的试样为单向板矩形直条试样。试样跨距 L 根据跨厚比 L/h 来确定。跨厚比选择以三点弯曲试样纵向拉压破坏和层间剪切破坏同时发生的临界跨厚比 $L/h=\sigma/2\tau_b$ 为依据，以试样弯曲破坏首先发生在最外层纤维为基本原则。对玻璃纤维增强塑料为 $L/h=16\pm1$；对碳纤维增强塑料为 $L/h=32\pm1$。

弯曲弹性模量测试时，为了减小切应力影响，取 $L/h=40$。通常测量试样中间挠度，记录载荷－挠度曲线（$P-f$ 曲线），按式（15.4-13）计算弯曲弹性模量。

$$E_f=\frac{\Delta PL^3}{4bh^3\Delta f} \qquad (15.4\text{-}13)$$

式中，E_f 为弯曲弹性模量，MPa；ΔP 为对应于载荷-挠度曲线上直线段的载荷增量，N；Δf 为对应于 ΔP 的试样跨距中点处的挠度，mm；L 为跨距，mm；b 为试样宽度，mm；h 为试样厚度，mm。

从弯曲试验得出的弯曲模量，往往会低估材料的弹性模量。随着跨厚比增大，试验会更接近于纯弯曲，而实测得到的弯曲模量会趋向于材料的拉伸弹性模量（图 15.4-12）。

弯曲强度试验时，加载速度 V 是根据加载点（跨距中点）位移速度 $\frac{df}{dt}$ 与试样材料最大应变速率 $\frac{d\varepsilon_{max}}{dt}$ 关系式和 $\frac{d\varepsilon_{max}}{dt}=1\%/\text{min}$ 确定。一般常用的速度范围为 2～5 mm/min。

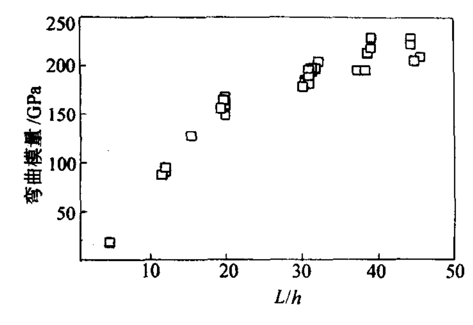


图 15.4-12 弯曲模量随跨厚比的变化试验结果（M40J/5228）

弯曲强度按式（15.4-14）计算：

$$\sigma_f=\frac{3P_bL}{2bh^2} \qquad (15.4\text{-}14)$$

式中，σ_f 为弯曲强度，MPa；P_b 为试验破坏时的最大载荷，N；L 为跨距，mm；b 为试样宽度，mm；h 为试样厚度，mm。

当试样弯曲破坏时，若挠度与跨距之比 $f/L>10\%$，弯曲强度计算应考虑支反力附加力矩的影响，其计算公式修正如下：

$$\sigma_f=\frac{3P_bL}{2bh}\left[1+4\left(f/L\right)^2\right] \qquad (15.4\text{-}15)$$

式中，f 为试样破坏时跨距中点处的挠度，mm。

图 15.4-13 给出了不同跨距下弯曲强度的试验结果，观察试验结果及破坏模式，结合上面的讨论，不难看出，当 $L/h\leqslant16$ 时，破坏以层间及层间与应力集中引起的局部破坏为主；而在 $16\leqslant L/h\leqslant32$ 范围之间，处于一种过渡状态，虽然 32 的跨厚比是国标推荐的条件，试验结果表明在此条件下试验多发生局部横向应力集中压损伴随有层间的开裂，且数据分散程度较大；达到 $L/h=40$ 或者更大时，呈现出一种“脆性”的破坏模式，试样破坏时会断开为两段，根据对断口的观察可以发现这是以纵向压缩为主的破坏模式。从试验的结果可以看出，对于本文试验的材料来说，无论从试验数据的分散程度、破坏模式以及从结果的稳定性方面考虑，选取跨厚比 $L/h=40$ 都比标准中规定的 $L/h=32$ 更理想。

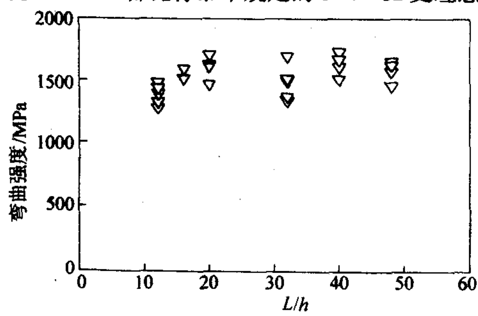


图 15.4-13 不同跨厚比条件下的弯曲强度（M40J/5228）

由于受力与变形的影响，弯曲试验结果存在着一定的局限性，结果分析也与其破坏模式密切相关，脱离了破坏模式而谈弯曲强度没有实际意义，在弯曲试验中，可能出现的破坏模式包括：加载点局部损坏；外表面拉伸破坏；内表面纵向压缩破坏；弯曲折断；脆断及几种不同模式的组合，如选取的跨距不合理，还有可能出现横向剪切破坏。一般复合材料弯曲试验方法设计时，往往以获得外表层的纤维拉伸破坏为目标。ASTM D 790－03 中明确规定：“本方法不适用于破坏不发生在外层纤维的材料”，这一严格的规定旨在确保试验数据的一致性。然而，许多复合材料在弯曲试验中，破坏由纤维的微屈曲引起，总是发生在受压表面。也有很多弯曲

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

试验破坏起始于加载点局部，属于纵向压缩与横向剪切局部应力集中引起的混合破坏模式，往往难以评价材料的真实承载能力。许多试验方法标准中明确规定弯曲方法不用于设计参数试验，而仅限于质量控制等。然而，应该指出，如果能更好地处理试验数据，无疑会从弯曲试验中获得更有价值的结果。

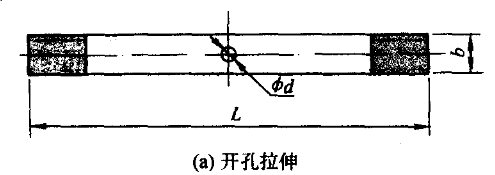
3 与结构特性有关的性能试验

本节主要介绍与结构特性有关的开孔拉伸、压缩、充填孔压缩、单钉挤压拉伸边缘分层、Ⅰ型层间断裂韧性、Ⅱ型层间断裂韧性、冲击后压缩和准静态压痕等试验项目。

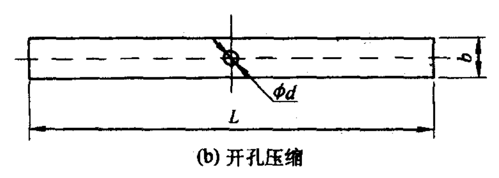
3.1 开孔拉伸及压缩试验

开孔拉伸及压缩性能用于选材和评定复合材料层压板对结构缺陷/损伤（除冲击损伤外）的敏感性。开孔拉伸及压缩试验已有 ASTM 标准（分别是 ASTM D 5766－02 和 ASTM D 6484M－04），我国也提出了相应的航空工业标准。

开孔拉伸及压缩试验采用的试样尺寸为 300 mm×36 mm 的条形试样，中间开有一个直径为 6 mm 的孔，如图 15.4-14 所示。对于开孔拉伸试件，ASTM D 5766M－02 已将尺寸改为：长度 200～300 mm，宽度 36 mm，孔直径 6 mm，名义厚度为 2.5 mm，允许的范围为 2～4 mm；而对于开孔压缩试件，ASTM D 6484M－04 已将试件的尺寸改为：长度 300 mm，宽度 36 mm，孔直径 6 mm，名义厚度为 4 mm，允许的范围为 3～5 mm。通常应选择［45/0/－45/90］ns 预浸带或［45_i/0_j］ms 织物层压板，且在四个主要方向上，每个方向纤维的单层至少为 5%，对于其他铺层也可参照执行。拉伸与压缩试样的区别在于拉伸试样的两端粘贴加强片，而压缩试样则没有。



(a) 开孔拉伸



(b) 开孔压缩

图 15.4-14 复合材料开孔拉伸及开孔压缩试样示意图

拉伸试验直接将试样装夹于上下夹头之间，以 1～2 mm/min 的速度加载。

压缩试验需要使用侧向防失稳装置以防止在压缩加载时发生失稳。防失稳装置如图 15.4-15 所示。

开孔拉伸及压缩的强度可参照式（15.4-16）计算。

$$\sigma_{t/c}=\frac{P}{bt} \qquad (15.4\text{-}16)$$

式中，P 为试样至破坏时的最大载荷，N；b 为试样的宽度，mm；t 为试样的厚度，mm。

3.2 填充孔拉伸与压缩试验

该性能同样用于结构选材和评定复合材料层压板对结构缺陷/损伤（除冲击损伤外）的敏感性。可使用 ASTM D6742/D 6742M－02 的方法进行试验。

3.3 单钉挤压强度试验

该性能用于评定复合材料的单钉挤压响应性能。可使用 ASTM D 5961/D5961M－01 的方法进行试验。

3.4 Ⅰ型层间断裂韧度试验

此方法为 NASA RP1142 中推荐的用来表征材料韧性性能的指标之一，目前 G_{IC} 试验方法已形成 ASTM 标准，我国航空工业标准也已采纳。

复合材料Ⅰ型断裂韧度（层间张开型）G_{IC} 试验采用双悬臂梁试样，试样的形式如图 15.4-15 所示，一端的中面层埋入聚四氟乙烯塑料薄膜，以预制分层，薄膜的厚度应不大于 0.05 mm。

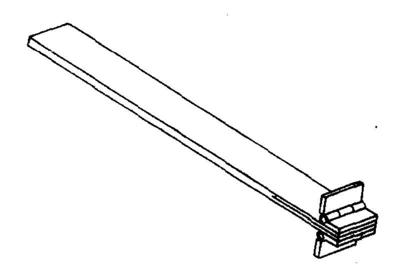


图 15.4-15 复合材料Ⅰ型断裂韧度试样

以位移控制方式对试样施加拉伸载荷，记录载荷－变形曲线，当分层扩展 10 mm 左右卸载，重复上述过程，直至分层长度达到 100 mm 左右停止试验。按照式（15.4-17）对每次加载－卸载过程计算层间断裂韧度 G_{IC}，并取平均值。加载速度为 1～2 mm/min。

Ⅰ型层间断裂韧度 G_{IC} 按下式计算：

$$G_{IC}=\frac{mP\delta}{2ba}\times10^{3} \qquad (15.4\text{-}17)$$

式中，G_{IC} 为层间断裂韧度 G_{IC}，J/m²；m 为柔度曲线拟合系数；P 为分层扩展临界载荷，N；δ 为对应于载荷 P 的加载点位移，mm；b 为试样的宽度，mm；a 为分层的长度，mm。

3.5 层间混合型断裂韧性 G_C 试验

此方法为 NASA RP1142 中推荐的用来表征材料韧性性能的指标之一，目前已有 ASTM 标准 D 6671/D 6671m－04，我国航空工业标准已采用此试验方法。

复合材料层间断裂韧性 G_C 采用铺层形式为［±30/±30/90/$\overline{90}$］s 的试样，对其施加拉伸载荷，测量试样边缘分层破坏的发生与发展情况，从而获得对该材料层间断裂韧性 GC 的试验结果。

该方法采用 250 mm×38 mm 的条形试样，夹持区的长度约为 40～50 mm，在试样中间部分 100 mm 的标距段装夹引伸计，试验时，以 0.1～0.3 mm/min 的速度施加拉伸载荷，记录载荷－变形曲线。

边缘分层层间断裂韧性由式（15.4-18）计算：

$$G_C=0.16E_0\varepsilon_C^2h\times10^{-6} \qquad (15.4\text{-}18)$$

式中，G_C 为边缘分层层间断裂韧性，J/mm²；E_0 为层压板的弹性模量，GPa；ε_C 为层压板分层起始应变；h 为试样的厚度，mm。

3.6 准静态压痕试验

冲击后压缩试验方法在对复合材料抵抗损伤能力的定量表征方面存在很多不足，准静态压痕试验方法是为了克服冲击后压缩试验的缺点而引入的一种方法，该试验可以定量地测量在准静态横向接触力的作用下，复合材料抵抗损伤的能力。由于采用准静态加载的形式，可以在试验机上定量测出

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

整个加载及损伤的过程。目前该方法被广泛接受作为评价材料抗冲击损伤能力的有效方法，并已形成 ASTM 标准（D 6264－98（2004））。

试验加载装置示意图如图 15.4-16 所示。

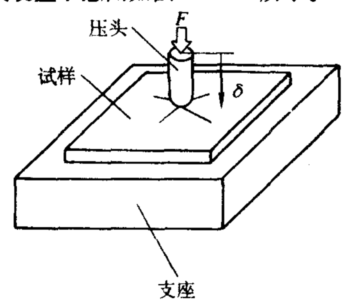


图 15.4-16　准静态压痕试验装置示意图

根据 ASTM D 6264－98 的要求，试样为 150 mm×150 mm 的方形试样，试样的铺层形式为［45/0/－45/90］$_{ns}$，其中 n 的选取应使试样的厚度大于 3.5 mm。试验采用圆环形简支方式，圆环的直径为 127 mm，为了便于分析，还可以将试样完全放置在钢背板上进行试验，以便对比。

试验时，连续记录压入载荷及压入位移，从曲线（图 15.4-17）上可得到初始损伤载荷、最终损伤载荷等。根据需要，还可以采用其他辅助措施进行损伤情况分析。

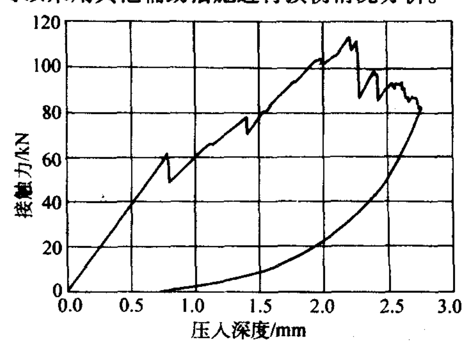


图 15.4-17　准静态压入试验的压入深度与接触力关系

完成准静态压入过程后，也就等效地形成了冲击损伤，如果需要得到损伤后压缩强度，仍可象冲击后压缩一样进行试验。

3.7　冲击后压缩强度试验

冲击损伤（本文所涉及的冲击问题均为低速冲击）往往涉及复合材料最敏感的分层损伤问题，由冲击引起的损伤多表现为目视不可检的内部损伤，同时包含有基体开裂、纤基剪切、纤维断裂和层间分层等多种形式。这种损伤即使是目视不可检的，也可能使结构承载能力，特别是承压能力显著下降，从而对飞机结构的安全构成很大的潜在威胁。在 NASA RP1142 中推荐用材料的冲击后压缩强度（CAI）来表征材料韧性状态，并明确规定了冲击后压缩试验方法标准及相应的性能要求，该规范已成为航空结构复合材料设计与选材的重要依据。为了使用方便，Boeing 提出了试样尺寸较小的标准，SCAMA 接受了 Boeing 标准。此外，欧洲 CRAG 也提出了标准，我国则根据 NASA 的方法制定了航空工业标准。但目前尚未形成 ASTM 标准。实际上由于复合材料的制造成本比较高，采用较小尺寸试样的冲击及 CAI 的 SACMA/Boeing 标准已被普遍被采用。一些常用的冲击后压缩试验方法的技术条件列于表 15.4-6。在这些常用方法中，被广泛接受的只有 SACMA/ Boeing 提出的方法。虽然我国已经制定了航空工业标准，但目前广泛应用的仍是 SACMA/Boeing 标准。

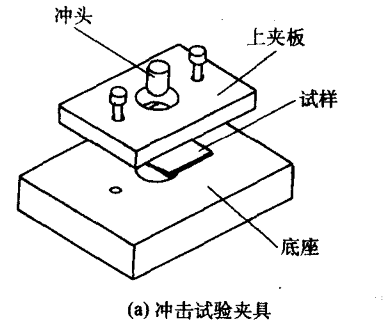
表 15.4-6　几种冲击及 CAI 试验方法

提出/采用者	试样尺寸/mm	支持形式	冲头		能量/J/mm^{-1}	铺层形式
			直径/mm	质量/kg		
NASA	300×175 冲后切至 300×125	125×125 方形域固支	ϕ12.5	5	4.45	[45/0/－45/90]$_{6S}$
SACMA/Boeing	150×100	76×127 矩形四点固支	ϕ16	5	6.67 4.45	[45/0/－45/90]$_{4S}$
CRAG	冲击后切至 180×50	ϕ100 环形固支	ϕ10	根据需要选取		[45/0/－45/90]$_{2S}$
QMW	89×55	ϕ40 域固支	ϕ20	4		[45/0/－45/90]$_{2S}$

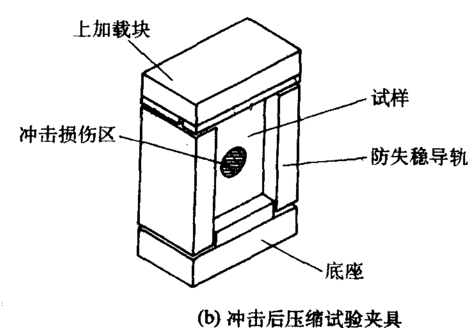
复合材料冲击后压缩试验过程由两部分构成，即复合材料层压板冲击损伤阶段（一般由一半球形钢质冲头，从给定的高度落下，冲击夹持在夹具上的复合材料的试样表面）和损伤后压缩强度试验。

下面简要介绍一种减小尺寸试样的方法，虽然该方法获得的试验数据不能直接和 SACMA/Boeing 方法的结果对比，但仍对材料研究过程中的材料筛选等具有参考价值。

冲击试验的装置由试验夹具、冲击头以及试验控制装置等组成，如图 15.4-18a 所示。试验时，将试样装夹于试验夹具上，操作试验装置，使冲击头以预定的能量冲在试样的中间区域，形成冲击损伤，对冲击损伤程度的观测通常采用目视检测及 C 扫描方法。



(a) 冲击试验夹具



(b) 冲击后压缩试验夹具

图 15.4-18　复合材料冲击及冲击后压缩试验装置示意图

观察试验过程发现，载荷增大到一定的程度后，试样的前表面冲击损伤区域出现凹陷（图 15.4-19a），同时在后表面出现凸起（图 15.4-19b），这是由于冲击损伤分层引起的。从图中可见，背面的损伤尺寸比前表面要大。当载荷继续增

加时，后表面的分层损伤逐渐沿横向扩展直至试样边缘。后表面及其相邻内部的几层开始出现失稳屈曲。此时，有的试样可以观察到凸起的分层向试样的上下方向略有扩展（图 15.4-19d），而有的试样则几乎不可见纵向扩展。这种现象可以用子层屈曲模型来描述。在子层出现屈曲后，后表面及其相邻内部的几层完全失去承载能力，但前表面的凹陷损伤则仅扩展到冲击损伤的边缘而不再向外扩展。前表面及其内部相邻的子层仍继续承载直到完全破坏（图 15.4-19c）。

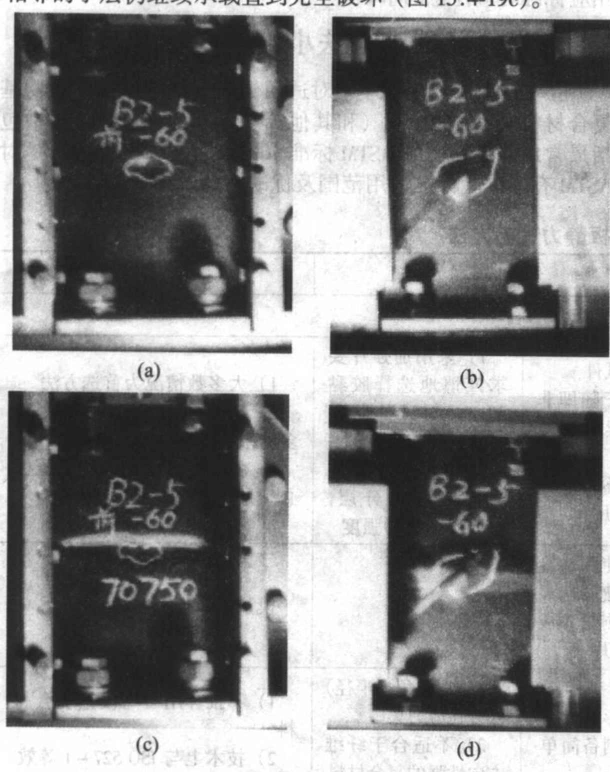


图 15.4-19 复合材料 CAI 试验破坏过程

层内的基体开裂和纤维基体脱胶是层压板低速冲击损伤的最初损伤形式。基体裂纹的产生主要是因为纤维与基体性能不匹配造成的。基体裂纹分成剪切裂纹（shear crack）和弯曲裂纹（bending crack）两种，前者主要出现在冲击面和层压板中面的铺层内，是横向剪切应力作用的结果；后者主要出现在冲击背面，是弯曲拉伸应力作用的结果。

分层是对层压板刚度与强度影响最为显著的损伤形式，只有当冲击能量达到一定值时，基体开裂出现之后，分层损伤才会发生。铺层（或铺层组）内的基体裂纹扩展到层间时受到不同方向铺层的阻拦而停止扩展，这时在基体裂纹尖端附近的层间会出现高正应力和剪应力区，从而导致层间分层的发生。分层的扩展受构成该界面的下铺层内层间纵向剪应力 σ_{13}、面内横向正应力 σ_{22}，以及上铺层内层间横向剪应力 σ_{23} 的控制。

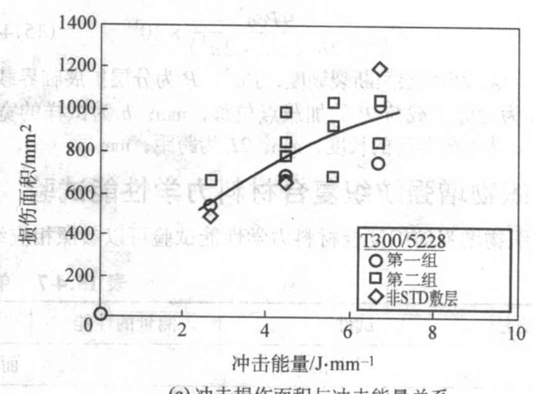
纤维断裂通常发生在基体开裂和分层损伤之后，纤维断裂只发生在冲头接触的区域内，是冲头压应力和局部凹陷（主要由剪切力控制）作用的结果；而在冲击背面，纤维断裂主要是弯曲应力作用的结果。

引入冲击损伤后，就可以进行冲击后压缩强度的试验。试验时，将含冲击损伤的试样装夹在如图 15.4-18b 所示的冲击后压缩试验装置中，对试样施加压缩载荷直至试样破坏，观察试样的破坏过程，记录破坏时的载荷，试样的冲击后压缩强度由下式计算：

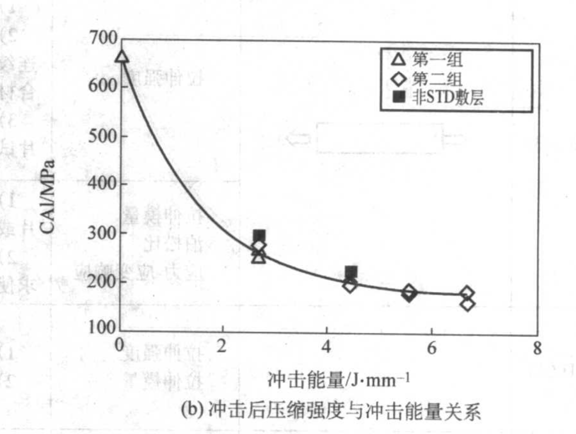
$$S_{CAI}=\frac{P}{bh} \qquad (15.4\text{-}19)$$

式中，S_{CAI} 为试样的冲击后压缩强度，MPa；P 为试样破坏时的载荷，N；b 为试样的宽度，mm；h 为试样的长度，mm。

复合材料冲击及冲击后压缩强度与冲击能量关系如图 15.4-20 所示。



(a) 冲击损伤面积与冲击能量关系



(b) 冲击后压缩强度与冲击能量关系

图 15.4-20 复合材料冲击及冲击后压缩强度与冲击能量关系

3.8 Ⅱ型层间断裂韧性试验

与Ⅰ型层间断裂韧性试验相同，Ⅱ型层间断裂韧性试验为 NASA RP1142 中推荐的用来表征材料韧性性能的指标之一，目前尚未形成 ASTM 标准。我国航空工业标准已采纳。

Ⅱ型断裂韧性（层间剪切型）GIIC 试验采用端部切口弯曲梁试样，可采用三点弯曲和四点弯曲方法，HB7403－96 采用的是三点弯曲法，图 15.4-21 为试验示意图。

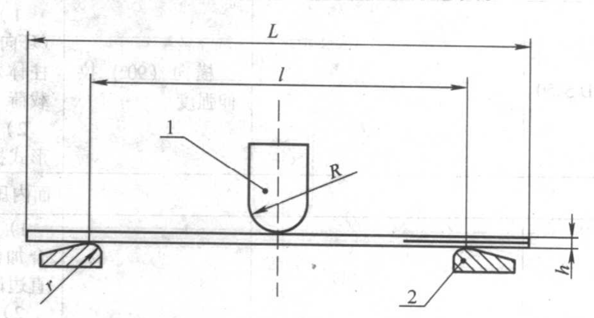


图 15.4-21 复合材料Ⅱ型断裂韧性试验示意图

R—上压头半径；r—下支座半径；L—试样长度；l—跨距；h—试样厚度；1—上压头；2—下支座

试样制备时，一端的中面层埋入聚四氟乙烯塑料薄膜，

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

以预制分层，薄膜的厚度应不大于 0.05 mm，预制分层的长度应在 40 mm 左右。

以位移控制方式对试样施加拉伸载荷直至破坏，记录整个过程的载荷-挠度曲线。按照式（15.4-20）计算Ⅱ型层间断裂韧性 G_{IIC}。试验的加载速度为 1～2 mm/min。

Ⅱ型层间断裂韧性 G_{IIC}按下式计算：

$$G_{IIC}=\frac{9P\delta a^2}{2b\,(2L^3+3a^3)}\times 10^3 \qquad (15.4\text{-}20)$$

式中，G_{IIC}为Ⅱ型层间断裂韧度，J/m²；P 为分层扩展临界载荷，N；δ 为对应于载荷 P 的加载点位移，mm；b 为试样的宽度，mm；a 为有效分层的长度，mm；$2L$ 为跨距，mm。

4　织物增强纺织复合材料力学性能试验

织物增强纺织复合材料力学性能试验可以参照相应纤维增强复合材料的试验标准，但应注意纺织复合材料与预浸料层压板在微结构（或纤维织构）方面的差别，纺织复合材料中包含交织纱，将导致层压板内局部位移场的非均匀性增大。基于纱的尺寸和机织或编织的花纹组织，纺织复合材料内部的非均匀性大于传统预浸带层压板。ASTM D 6856－03 是织物增强纺织复合材料试验标准的指南，它给出了在测试纺织复合材料力学性能时应参照的试验标准，并指出在使用相应标准时应注意的事项。

5　力学性能试验方法小结

在 ASTM D 4762－04 中对适用于连续纤维增强聚合物基复合材料的 ASTM 标准（和其他标准）进行了总结，其中包括最常用或最有用的 ASTM 标准，表 15.4-7 和表 15.4-8 是对 ASTM 有关试验标准适用范围及优缺点的总结。

表 15.4-7　单层/层压板静力试验方法

试验方法	试件	测量的性能	优点	缺点	备注
面内拉伸试验方法					
D 3039		拉伸强度	1）直边试件 2）适合于随即非连续或连续纤维复合材料 3）带或不带加强片试件均可用	1）采用加强片要求谨慎地选择胶黏剂，并对试件制备有特殊要求 2）某些铺层形式会导致边缘分层，从而影响拉伸强度	1）大多数情况为首选方法 2）与 D 5083 相比，提出了更多的结构外形、要求和指导 3）相对于试验方向，层压板必须是对称均衡的
		拉伸模量 泊松比 应力-应变响应	1）要求使用应变片或位移传感器 2）模量测量不要求使用加强片		模量测量不太精确
D 638		拉伸强度 拉伸模量	1）哑铃形试件 2）试件制备简单	1）在倒角（半径）处存在应力集中 2）不适合于纤维方向性强的复合材料	1）不推荐用于高模量复合材料 2）技术上与 ISO 527－1 等效
D 5083		拉伸强度 拉伸模量	只能用于直边、无加强片试件	适用于塑料和低模量复合材料	（1）用直边试件替代 D 638 （2）除了下列情况外，技术上与 ISO 527－4 等效： 1）该试验方法不包括 ISO 527－4 中的Ⅰ形狗骨形试件，主要用于增强和非增强热塑性材料的这类试件的试验方法参见 D 638 2）ISO 527－4 方法中试件的厚度为 2～10 mm，而该标准允许的厚度可达 14 mm
D 5450		横向（90°）拉伸强度	1）全部由 90°（环向）层的缠绕圆柱体承受轴向拉伸载荷 2）为特定工艺/形式提供数据	1）仅限于环向缠绕圆柱体 2）仅限于横向拉伸性能 3）必须将试件粘贴到夹具上	必须确保与夹具充分粘接
面内压缩试验方法					
D 6641		压缩强度	1）剪切与端部联合加载的无加强片直边试件 2）与 D 3410 相比，夹具较轻，也较便宜 3）在非室温环境下使用较好 4）适用于连续纤维复合材料	1）对于纤维方向性很强的复合材料或 0（层位于表面的试件，需要采用加强片 2）不推荐用于单向（0（层）带或丝束层压板的压缩强度的测量	1）首选方法 2）厚度必须足够大，以防止发生屈曲 3）仅限于对称均衡、且至少包含一层 0（层的层压板 4）仅限于测量 0（层不超过 50%或与其等效的层压板的强度

续表 15.4-7

试验方法	试件	测量的性能	优点	缺点	备注
		面内压缩试验方法			
D 6641		压缩强度 泊松比 应力-应变响应	要求使用应变或位移传感器		可以测量单向带或单向丝束复合材料的单向模量和泊松比
D 695		压缩强度 压缩模量	1）端部加载的狗骨形试件 2）可以使用加强片	1）经常出现端部压碎破坏模式 2）在试件倒角（半径）处有应力集中 3）试件必须为狗骨形，且试件端部必须精确加工 4）对对中度没有进行评价	1）不推荐用于方向性很强或连续纤维增强的复合材料 2）作为替代试验方法 SACMA SRM 1 的 D 695 的改进版已广泛用于航空工业，但 ASTM D30 和 MIL－HDBK－17 的首选方法是 D 6641
D 3410		压缩强度	1）通过夹具夹头施加剪切载荷的直边试件 2）适用于随机、非连续和连续纤维增强的复合材料 3）采用或不采用加强片均可	1）要求使用应变片来调整对中度 2）由于夹具较重，非室温环境试验效果不好	1）昂贵且笨重的夹具 2）厚度必须足够大，以防止发生屈曲
		压缩模量 泊松比 应力-应变响应	要求使用应变或位移传感器		
D 5467		压缩强度 压缩模量 应力-应变响应	1）4 点弯曲的夹层梁试件 2）表面层发生压缩破坏模式 3）适用于夹层结构 4）与其他压缩试验相比，夹具简单	1）试件昂贵，除非结构保证其使用，一般不推荐 2）要求应变片能得到模量和破坏应变数据 3）不适合粗纤维材料试件，如大丝束（12K 或更大）长丝织物或特定的编织材料	1）必须很小心，以避免出现芯材破坏模式 2）仅限于高模量复合材料 3）由于试件结构特征和施加的弯曲载荷，其结果可能与采用其他压缩方法，如 D3410 或 D6641，得到的类似层压板的试验结果有所不同
D 5449		横向（90°）压缩强度	1）全部由 90°（环向）层的缠绕圆柱体承受轴向压缩载荷 2）为特定的工艺/形式提供数据	1）仅限于环向缠绕圆柱体 2）仅限于横向压缩性能 3）必须将试件粘贴到夹具上	必须确保与夹具充分粘接
		面内剪切试验方法			
D 3518		剪切强度 剪切模量 应力-应变响应	1）［±45］ns 铺层拉伸试验 2）试件和试验方法简单	1）由于出现大的非线性响应，极限剪切强度的测量效果不理想 2）仅限于能制成±45°平板的材料形式/工艺 3）要求使用双轴传感器，以得到模量和破坏应变数据	由于其低成本以及实际结构层压板的关系，已被广泛采用

续表 15.4-7

试验方法	试件	测量的性能	优点	缺点	备注
面内剪切试验方法					
D 5379		剪切强度 剪切模量 应力-应变响应	1）承受特定弯曲载荷的V形缺口梁试件 2）能提供标准化方法的最佳剪切响应 3）提供剪切模量和强度值 4）可用于大多数复合材料类型的试验 5）能产生一个相对均匀的纯剪切应力状态	1）需要采用加强片 2）试件加工困难 3）要求使用双轴应变片，以得到模量和破坏应变数据 4）要求良好的应变片安装技术 5）面内试验不适合粗纤维材料试件，如大丝束（12K或更大）长丝织物或特定的编织材料 6）可能发生在试件加载点处的局部破坏，尤其是对于高强度层压板，是不可接受的破坏模式	1）推荐用于对剪切模量或应力/应变数据有要求的数据资料 2）能够对面外性能进行修正 3）必须对试件的屈曲进行应变监控 4）仅限于下列的材料形式： ① 纤维与加载轴平行或者垂直的单向带或单向丝束层压板 ② 经向与加载轴平行或者垂直的机织物层压板 ③ 0°层与加载轴平行或者垂直的、且0°和90层数量相同的层压板 ④ 大多数纤维随机分布的短切纤维复合材料 ⑤ 由［0/90］族层压板可以得到最精确的模量值
D 4255		剪切强度 剪切模量 应力-应变响应	1）轨道剪切试验方法 2）适合于随机和连续纤维增强的复合材料	1）试验较难实施 2）试验的再现性差 3）夹持区域存在应力集中 4）要求使用应变片以获得模量和破坏应变数据	1）试件昂贵 2）最适合于层压板试验
D 5448		剪切强度 剪切模量 应力-应变响应	1）全部由90°（环向）层的缠绕圆柱体承受扭转载荷 2）为特定的工艺/形式提供数据	1）仅限于环向缠绕圆柱体 2）仅限于面内剪切性能 3）必须将试件粘贴到夹具上	必须确保与夹具充分粘接
面外拉伸试验方法					
D 6415		曲板强度	1）承受4点弯曲载荷的直角曲板试件 2）适合于连续纤维增强的复合材料	1）试件处于复杂应力状态，可能导致非预计的复杂破坏模式 2）曲梁强度数据通常存在大的分散性 3）如果大部分试验均表现为面外破坏模式，则认为试验结果反映的是曲梁的结构试验，而不是材料性能	1）仅限于特定铺层（不通过厚度增强）的复合材料 2）为了进行结构比较，试件和真实结构应采用相同的制造工艺 3）非标准版本的曲梁试验会导致不同的应力状态，从而可能对强度和破坏模式产生影响
		层间拉伸强度	1）承受4点弯曲载荷的直角曲板试件 2）适合于连续纤维增强的复合材料	1）试件处于复杂应力状态，可能导致非预计的复杂破坏模式 2）曲梁强度数据通常存在大的分散性 3）如果大部分试验均表现为面外破坏模式，则认为试验结果反映的是曲梁的结构试验，而不是材料性能	仅限于在弯曲段附近纤维方向与试件侧边保持一致的单向材料的层间拉伸强度试验
D 2344		短梁强度	1）承受3点弯曲载荷的短矩形截面梁 2）短梁强度是表示树脂控制的性能的一个合理的度量 3）试件和试验简单、便宜	1）短梁强度于层间剪切强度有关，但存在组合应力状态，由于在加载点处存在应力集中和高的次应力，因此，不推荐用于剪切强度的评定 2）不能测量剪切模量	主要用于质量控制、比较数据以及对环境影响的评定

续表 15.4-7

试验方法	试件	测量的性能	优点	缺点	备注
		面外拉伸试验方法			
D 5379		层间剪切强度 层间剪切模量	1）用特定弯曲夹具加载的 V 形缺口试件 2）能提供标准化方法的最佳剪切响应 3）提供剪切模量和强度值 4）可用于大多数复合材料的试验 5）能产生一个相对均匀的纯剪切应力状态	1）需要采用加强片 2）试件加工困难 3）要求使用双轴应变片，以得到模量和破坏应变数据 4）要求良好的应变片安装技术 5）对于面外性能，要求很厚的层压板，为 20 mm（0.75 in）	1）推荐用于定量的数据，或对剪切模量或应力/应变数据有要求试验 2）能够对面内性能进行修正 3）必须对试件的屈曲进行应变监控
D 3846		剪切强度	1）承受压缩载荷的双机械加工缺口的试件 2）适合于随机排列和连续纤维增强的复合材料 3）对于纤维方向随机排列的复合材料，比 D 2344 更合适	1）破坏对缺口加工精度很敏感 2）缺口附近存在应力集中 3）施加的压缩应力对破坏有影响 4）要求对剪切区域进行后破坏测量 5）不能测量剪切模量	1）使用 D 695 的加载/支撑夹具对试件施加压缩载荷 2）剪切载荷位于两个机械加工缺口之间的一个平面内 3）有疑问的试验 4）注意：尽管标题指面内剪切载荷，但它是面外剪切试验（使用公认的术语）
C 393		芯材剪切强度 芯材剪切模量 夹层弯曲刚度 面板压缩强度 面板拉伸强度	1）用于夹层结构的夹层梁试件 2）试件制备和试验均简单 3）对于不同的试验对象，包括 3 点和 4 点弯曲方法	1）方法仅限于一维弯曲 2）破坏通常受到的加载点处应力集中和次应力的控制，尤其是具有低密度芯材和薄面板的试件 3）芯材剪切模量测量时应特别小心，确保梁的几何形状与简单夹层梁的理论值相同 4）试件应小心设计，以得到期望的破坏模式	1）该方法是为了表征夹层复合材料结构而提出的，其结果可以用于复合材料和非复合材料部件制成的梁，但是，其破坏可能起始于结构的非复合材料单元（芯、胶） 2）测量剪切模量时，推荐跨距-厚度比 > 20:1 3）面板厚度与芯材厚度之比（t/c）应小于 0.10
D 5467		面板压缩强度 呀模量 应力-应变响应	1）承受 4 点弯曲载荷的夹层梁试件 2）期望的结果是面板的压缩破坏模式 3）数据对夹层结构有用 4）于其他压缩试验相比，夹具简单	1）仅限于高模量复合材料 2）试件昂贵，除非结构保证其使用，一般不推荐 3）要求应变片能得到模量和破坏应变数据	1）必须小心，避免出现芯材破坏模式 2）不适合粗纤维材料试件，如大丝束（12K 或更大）长丝织物或特定的编织材料的试件
D 6416	2D	压力-变形响应 应力-应变响应 夹层弯曲和剪切刚度	1）由分布载荷引起的二维平板弯曲 2）设备和仪器应确保施加已知的分布压力 3）破坏的起始通常远离边界 4）试件相对较大，以使对制造缺陷和工艺变异性的研究简化	1）为了研究破坏机理和其他的定量分析，只允许板产生小的变形 2）试验夹具必须精心设计，并要求对简支边界条件进行校核 3）试验结果强烈依赖于壁板边界条件和分布压力 4）尺寸相对较大的试件和支持夹具	1）C 393 的规定同样适用于 D 6416。但是，该方法并不只限于夹层复合材料，D 6416 可以用于评估任何正方形壁板的二维弯曲性能 2）采用水囊实现分布载荷 3）跨距与夹层试件平均厚度之比应在 10～30 之间

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

续表 15.4-7

试验方法	试件	测量的性能	优点	缺点	备注
			层压板弯曲试验方法		
D 790		弯曲强度 弯曲模量 弯曲应力-应变响应	1）承受3点弯曲载荷的矩形截面平试件 2）适用于随机分散和连续纤维增强的复合材料 3）试件制备和试验简单	1）加载点处存在应力集中和次应力 2）试验结果对试件几何形状、载荷、应变率敏感	破坏模式可能是拉伸、压缩、剪切，或者是多种模式的组合
D 6272		弯曲强度 弯曲模量 弯曲应力-应变响应	1）承受4点弯曲载荷的矩形截面平试件 2）适用于随机分散和连续纤维增强的复合材料 3）试件制备和试验简单 4）两种能调节拉伸/压缩/剪切载荷比例的方法中选择一种	1）要求测量中点变形的仪器 2）试验结果对试件几何形状、载荷、应变率敏感 3）对于较高拉伸强度（相对于面内剪切强度）的层压板，跨距-厚度比应增大	1）对于高模量复合材料，推荐使用1/4跨距 2）破坏模式可能是拉伸、压缩、剪切，或者是多种模式的组合
D 6416		压力-变形响应 应力-应变响应 平板弯曲和剪切刚度	1）由分布载荷引起的二维平板弯曲 2）设备和仪器应确保施加已知的分布压力 3）破坏的起始通常远离边界 4）试件相对较大，以使对制造缺陷和工艺变异性的研究简化	1）为了研究破坏机理和其他的定量分析，只允许板产生小的变形 2）试验夹具必须精心设计，并要求对简支边界条件进行校核 3）试验结果强烈地依赖于壁板边界条件和分布压力 4）尺寸相对较大的试件和支持夹具	1）C 393的规定同样适用于D 6416。但是，该方法并不只限于夹层复合材料，D 6416可以用于评估任何正方形壁板的二维弯曲性能 2）采用水囊实现分布载荷 3）跨距与夹层试件平均厚度之比应在10～30之间
			断裂韧性试验方法		
D 5528		Ⅰ型层间断裂韧性，G_{IC}	1）承受拉伸载荷的带有预埋分层的矩形截面平试件 2）适用于单向带或单向丝束层压板 3）相对稳定的分层扩展	1）试件在加载点处必须安装铰链 2）裂纹扩展并不总是很理想	1）采用线弹性假设计算 2）从试件两侧应该都能观测到裂纹扩展
D 6671		Ⅰ/Ⅱ混合型层间断裂韧性，G_C	1）承受弯曲载荷的带有预埋分层的矩形截面平试件 2）适用于单向带或单向丝束层压板 3）大多数为混合型试验 4）裂纹一固定的混合模式扩展 5）可以观测到起始和扩展时的韧性值	1）试件在加载点处必须安装铰链 2）裂纹扩展并不总是很理想 3）复杂的加载夹具	1）良好的对中度是关键 2）采用线弹性假设计算

续表 15.4-7

试验方法	试件	测量的性能	优点	缺点	备注
断裂韧性试验方法					
E 1922		横向断裂韧性，K_{TL}	1）承受拉伸载荷的带有边缘缺口的矩形截面平试件 2）试验易于实现	1）试验结果仅对特定的层压板有效 2）对于损伤区过大的层压板，试验结果是无效的	

表 15.4-8 层压板/结构试验方法

试验方法	试件	测量的性能	优点	缺点	备注
含缺口层压板拉伸试验方法					
D 5766		开孔拉伸强度	1）直边、无加强片、开孔结构形式 2）试验方法基本等效于 D 3039	仅限于对称均衡铺层的多向层压板	对试件结构形式和破坏模式给出了要求和指导
D 6742		充填孔拉伸强度	1）直边、无加强片、充填孔结构形式 2）试验方法和试件基本等效于 D 3039，D 5766	与 D 5766 相同	1）与 D 5766 相同 2）对孔的公差、紧固件扭矩/预紧力也给出了指导
含缺口层压板压缩试验方法					
D 6484		开孔开孔强度	1）直边、无加强片、开孔结构形式 2）夹具通过液压夹头或端部平台加载	仅限于对称均衡铺层的多向层压板	对试件结构形式和破坏模式给出了要求和指导
D 6742		充填孔压缩强度	1）直边、无加强片、充填孔结构形式 2）试验方法、试件和夹具基本等效于 D 6484	与 D 6484 相同	1）与 D 6484 相同 2）对孔的公差、紧固件扭矩/预紧力也给出了指导
螺栓挤压试验方法					
D 953		静态销钉挤压强度	1）一个紧固件、双剪销钉积压试件 2）两种可用的方法：拉伸和压缩销钉挤压 3）检测整体载荷-位移行为	1）针对塑料 2）没有考虑紧固件几何尺寸、扭矩/预紧力的变化 3）不测量孔的局部变形	1）有的试件的几何特性（如宽度/直径比）与 D 5961 不同 2）不推荐用于连续纤维增强复合材料
D 5961		静态挤压强度	1）一个和两个紧固件、单剪和双剪销钉积压试件，施加拉伸载荷 2）多种铺层形式的试件可以用来评估不同的结构连接形式 3）提出了孔非弹性变形的检测方法	1）仅限于对称均衡铺层的多向层压板 2）结果强烈以来于试件几何形式、紧固件的扭矩/预紧力 3）仅限于挤压破坏模式 4）某些几何形式的试件不能用于测量旁路破坏强度	对试件结构形式、载荷类型、孔的公差、紧固件扭矩/预紧力、破坏模式给出了要求和指导

续表 15.4-8

试验方法	试件	测量的性能	优点	缺点	备注
含缺口层压板拉伸试验方法					
D 6873		挤压应力-循环次数（S-N）数据	试件和夹具等效于 D 5961，疲劳加载方法可以测量不同接头形式和不同疲劳载荷条件下孔的伸长量	1）与 D 5961 相同 2）特定的试验要求去除紧固件，或者施加不同的准静态载荷以测量孔的伸长量	1）与 D 5961 相同 2）还给出了对疲劳载荷比影响的指导
静压痕试验方法					
D 2583		压痕硬度	1）基于载荷-压痕深度响应，给出硬度的测量值 2）采用手动方式用便携式巴科尔硬度计加载	1）针对塑料和低模量复合材料 2）不能记录力-压痕深度响应 3）不能评估产生的损伤状态	采用平头的压头
D 6264		力－压头位移响应 凹坑深度 损伤表征	1）承受静态集中载荷的矩形截面平层压板 2）简支和背面刚性支撑平板试件的损伤阻抗试验 3）使用常规试验机 4）可以得到接触力和压头位移数据	1）仅限于没有厚度增强的连续纤维增强复合材料 2）试验方法不能说明动态压痕效应 3）允许的试件厚度的变化范围很小	1）采用 ϕ12.7 mm（0.50 in）的半球形压头 2）与动态冲击导致的损伤状态接近 3）通常采用对称均衡铺层的多向纤维层压板 4）损伤响应是压头几何形状、支持条件和试件几何形状的函数
横向断裂试验方法					
E 1922		横向断裂韧性，K_{TL}	1）承受拉伸载荷的带有边缘缺口的矩形截面平试件 2）试验易于实现	1）试验结果仅对特定的层压板有效 2）对于损伤区过大的层压板，试验结果是无效的	

6 电性能试验

在某些应用中，复合材料的电性能很重要。引起关注的性能包括电介质常数、电介质强度、体积电阻系数、表面电阻系数以及电阻、散逸和耗损因子。这些值可能受到温度和环境的影响，也可能受到固化剂类型、填料和在复合材料中采用的纤维的影响。下面的 ASTM 试验方法可以用来确定聚合物基复合材料单层和层压板的电性能。

ASTM D 149－97a（2004）“工业用动力电频率下固体电绝缘材料的电介质击穿电压和电介质强度的标准试验方法”。用于确定固体绝缘材料电介质强度。

ASTM D 150－98（2004）“固体电绝缘材料 A－C 损耗特性和电容率（介电常数）的标准试验方法”。当标准是集总阻抗时，用于确定固体绝缘材料的相对介电常数、逸散因子、损耗指数、功率因子、相位角和耗损角。

ASTM D 495－99（2004）“固体电绝缘体高电压、低电流、干弧阻的标准试验方法”。此试验方法用于材料的初步甄别，而不应在材料规范中采用。

ASTM D 2303－97（2004）“绝缘材料的液态污染、斜面跟迹和腐蚀的标准试验方法”。用于定量评估绝缘材料经受表面放电作用相对能力，这种放电作用类似于在污垢和大气凝结而成的水汽影响下在使用中可能出现的现象。

7 复合材料耐环境、耐介质性能评价

经过一段时间的环境及介质中的曝露，复合材料的性能会下降，而评价这种性能的下降，对于复合材料应用具有重要的意义。

评价环境或介质对材料性能的影响的最有效方法就是将其性能与未经环境或介质曝露的材料原始性能进行比较，计算出材料性能保持率。所谓材料性能保持率，是指经环境和介质曝露后试样的某种性能占其原始值的百分比。

通常基体控制的性能最容易受环境/介质的影响，因此，在很多情况下，只要考虑这些性能的保持率，就可以给出材料耐环境/介质的评价结果。这些性能一般包括：玻璃化转变温度 T_g；弯曲强度及模量；纬向拉伸与压缩；面内或层间剪切；开孔拉伸与压缩。其中，最常用的是弯曲性能和层

间剪切。

为了评价使用环境下材料的性能，经常会在高低温环境下对材料进行性能测试，以确定材料在应用环境下的许用值，另外，确定材料的极限工作温度，也是高低温试验的重要目的之一。对于聚合物基复合材料，经常考虑高低温、湿环境以及二者混合的环境条件。

在给定吸湿量情况下，当达到一定的温度时，材料的性能会显著下降，超过这个温度材料会发生不可逆的变化，这个性能急剧下降的特征温度通常是材料极限使用温度定义的依据。当然极限使用温度受材料吸湿量影响显著，不同的吸湿量条件下材料的极限使用温度有所不同，为了安全起见，一般选取最严重吸湿量条件下的结果作为材料的极限使用温度。

测试复合材料湿热环境下的性能时，通常要将试样调节至平衡吸湿量，但因试验时会有脱湿故试验后的吸湿量并非是平衡吸湿量。为了减小试验时湿损失，对于试验温度低于100℃的情况，可以用湿热环境箱保湿，而对于试验温度高于 100℃的情况，本方法则不适用。另一减小湿损失的方法就是尽量缩短试验时的高温环境的曝露时间。尽管在试验过程中会采取措施尽量减少水分的损失，但试样表面还是会不可避免地失去部分水分，因此，应该测量并记录试样破坏后的吸湿量。

测试试样破坏时吸湿量的方法有：取一对照试样作为吸湿量监测试样，该监测样的材料、铺层以及几何形式应与试验的试样完全相同，并在取样开始全程与试验样经历完全相同的试验状态调节程序。试验时，吸湿量监测样与试验样同时放置于环境箱内直至试验完成，立即取出吸湿量监测试样并测出其此时的吸湿量。此外，可直接从破坏后的试样上切取小样，测试破坏时刻的吸湿量。

实际使用温度低于材料的极限使用温度，材料的极限使用温度是在使用中可能出现的最高平衡吸湿量条件下建立起来的，对于航空应用，MIL－HDBK－17 中给出了 85%作为相对湿度的最严重情况，对于测试温度，根据使用要求和材料情况确定高温测试温度，航空常用的低温测试温度为－55℃。

达到热平衡的时间跟试样种类、几何尺寸等因素有关，因此，试验前，试样应在设定的试验环境中保温 15～30 min。

常用的确定极限使用温度方法之一是利用材料的玻璃化转变温度（T_g）减去一特定的温度来确定，对于环氧基复合材料，通常减去的温度为 30℃，常用的测定 T_g 的方法是DMA。另外，还有其他的确定方法，例如利用一定温度范围的力学性能试验来确定。基体控制的材料性能随温度变化显著，是验证极限工作温度的可靠方法。常用的方法有短梁剪切强度、面内剪切强度和模量、准各向同性开孔压缩强度，这些方法可很好地显示出极限工作温度。为了体现性能随温度的变化趋势，应选择 4～5 个温度点进行试验。

DMA 方法和力学试验方法相互验证，如果力学试验结果和 DMA 方法的结果一致，则可认为确定的极限工作温度是可靠的，如果力学试验结果显示 DMA 方法的结果偏于保守，则可适当提高材料的极限温度，如果力学试验显示的极限工作温度低于 DMA 方法的结果，则应以力学试验结果为准。

一旦确定了材料的极限使用温度及在此温度下的性能，给定工作环境下材料的性能可通过插值得到。如果必要，可进行少量的验证性试验，以减低对材料性能估计的保守程度。

编写：张子龙（北京航空材料研究院）

第5章　复合材料质量评价与控制

复合材料质量评价与控制是复合材料研究与应用中十分重要的问题。复合材料质量评价对材料研究者而言，是研制新材料、优化复合工艺、提高复合材料性能稳定性和其制件成品率的关键，复合材料质量评价对结构设计师而言是合理设计、提高材料－结构性能转化率与结构效率的前提，复合材料质量评价对产品用户而言，是用好复合材料制品，发挥复合材料性能潜力，提高复合材料产品使用效率的保证。如果说复合材料质量评价是被动性的，那么复合材料质量控制则可以说是主动性的。由于复合材料的组分材料多样性，材料结构的跨尺度性，材料－结构成形的同步性，使得复合材料质量评价与质量控制的难度很大，也很复杂。因此其质量科学评价与质量有效控制是一个值得深入研究与必须解决的重要问题。

本章首先分析了复合材料质量评价的复杂性，并简要介绍了目前普遍应用的两类复合材料质量评价方法，即破坏性评价和非破坏性评价。在此基础上重点强调了复合材料的质量控制问题，着重介绍几种成形工艺过程的质量控制方法。

1　复合材料质量评价

1.1　质量评价的复杂性

对复合材料进行客观的评价是实现复合材料质量控制和提高复合材料性能的前提。与金属和塑料相比，复合材料质量评价的难度和复杂性显而易见，这是由复合材料自身特点所决定的。可以从三个方面简单分析。

（1）组分材料的多样性

复合材料由增强体和基体构成，增强体除了材料种类的不同之外，又可分为织物、连续纤维、短纤、晶须、颗粒等多种形式，并且可能是其中两种或两种以上的混合。基体由树脂、固化剂、增韧剂和其他多种添加剂组成，它们之间相对含量及自身的性能对复合材料都会产生直接的影响，而树脂自身种类繁多，合成原料的性质及最终相对分子质量大小及其分布情况也都会造成复合材料工艺质量控制的差异。另外，对于某种一定的增强体与基体，两者的相对含量和界面结合状况又可能千差万别，具体的工艺过程也都会不同。因此，目前对复合材料的质量评价还必须针对特定的材料种类、组成和具体分布形式进行分别研究，难以建立通用的固化工艺规范。

（2）材料-结构工艺的同步性

复合材料，特别是树脂基复合材料，往往在材料成形的同时产品结构也成形，固化过程兼有基体的化学交联反应和树脂的流动、纤维的运动等物理作用，各种作用相互耦合，给机理分析和工艺过程控制都带来很大困难。并且，复合材料制造工艺过程中的每一步，如配胶工艺、预浸工艺、铺贴工艺、封装工艺、固化工艺等，都会直接影响最终复合材料的产品性能，任何一个环节的工艺参数控制漂移，都会造成最终的产品质量不稳定。

（3）材料结构的可设计性

复合材料的可设计性是复合材料的重要特点之一，也是复合材料结构能优化的关键。对于连续纤维增强的复合材料来说，它的结构特征和力学特征都可能具有各向异性的性质。因此根据复合材料构件所使用的状态和环境条件，可设计出最佳的结构形式和选择最佳的承载方式。要实现合理设计或优化设计，提高复合材料结构的使用效率，掌握合理的设计和分析方法，积累必不可少设计所需的基础数据是非常重要的。

1.2　质量评价存在的问题

要致力于提高复合材料质量评价的有效性，首先应该了解复合材料质量评价中存在的问题。从目前来看，主要存在下列几个问题。

（1）材料特性知识的缺乏

对复合材料许多特性，目前仍然没有完整的理论系统能完全合理地给予解释和预测。许多情况还是依靠试验摸索的经验型方式，一方面由于复合材料毕竟是一类相对新的材料，另一方面也是由复合材料本身的复杂性（多组分、多相的非均质）所决定。尽管计算机在复合材料的性能预测中起到了一定的作用，但因缺少基础性数据，这种预测的准确性是有限的。由于缺乏对复合材料特性的系统了解，以至很难从理论上对其可靠性给出准确的评价。

（2）材料性能的分散性

原材料性能的不均一会导致复合材料性能的分散。由于复合材料组分复杂，工业化生产难免给材料的性能带来不均性。复合材料由于其本身“复合”的特征，其性能不仅与组分材料有关，而且在很大程度上还有赖于各组分材料的复合情况。有时即使采用完全相同性能的原材料和制备工艺，两次所得的复合材料的性能也会表现出很大差异。

（3）制备工艺的不稳定性

目前在很多情况下，复合材料的制备还不能实现大规模机械化和自动化生产，仍采取手工操作，重复性差，使得复合材料性能的分散性加大。

（4）试验方法的不完善

复合材料作为一类新材料，某些性能仍没有合适的方法、标准来检测或判定。在已建立的方法标准中，试件的性能还很难反映复合材料实际构件的性能。通过标准化的无损检测来客观地评价复合材料的可靠性，依然有许多工作要做。

（5）统计数据不足

复合材料与传统的金属材料相比，各种性能的统计数据远远不足。尽管有不少学者为了研究复合材料的性能变化规律，从材料的角度按照标准的方法测试出很多性能，建立了不少数据库，但是数据不全，且多数为典型值，对于满足可靠性要求的统计数据缺乏，特别是对于实际结构的复合材料来说，载荷、环境、形状尺寸以及表面状态等往往并不相同，更要求有充分的统计数据。

（6）对复合材料性能随时间变化的规律和知识掌握不够

材料的可靠性是指在给定使用期间顺利完成原设计性能的概率。复合材料的性能随时间都会发生变化。特别是树脂基复合材料，其基体在一定环境条件下的时间效应与温度效应极为敏感。许多研究者在这方面进行了大量工作，但仍有不少机理性的问题尚未解决。另外，复合材料在各种环境条件下随时间的推移所积累的性能数据还很有限，这也是导致复合材料使用性能评价难所存在的一个重要问题。

（7）其他问题

例如，从试件获得的特性用于实际构件的修正方法问题；材料性能的分析方法与综合评价问题；材料的优化应用问题；材料失效的合理判据问题；新材料的信息与数据更为不足的问题等。

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

1.3　复合材料质量评价方法

目前，对于复合材料的质量评价主要有两类方法，一类为抽样式破坏性评价，另一类为非破坏性检测评价（即无损评价）。各自使用范围如图 15.5-1。

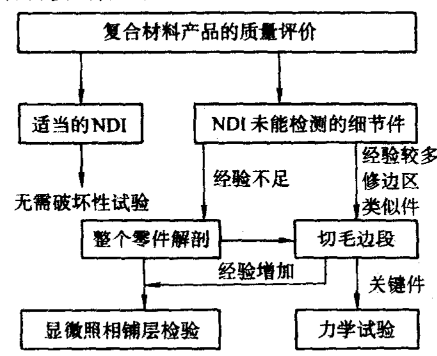


图 15.5-1　复合材料产品质量检测方法的选择

（1）破坏性试验评价

所谓抽样式破坏性测试是指将复合材料或其构件进行一定规律的抽检或者是通过构件的随炉件进行测试。测试的项目根据设计要求而定。对结构用复合材料，主要是测试拉伸、压缩、剪切的强度和模量、泊松比等。这些基本力学性能可以直观地评价复合材料质量的分散性。当前在航空航天领域很重视复合材料抗损伤能力的破坏性测试。常测试的项目有开孔拉伸强度、开孔压缩强度、冲击后压缩强度、G_{IC}、G_{IIC}与 G_{C} 等，这些性能对评价复合材料质量有实际意义。

当单独用非破坏技术不能保证部件的结构完整性时，经常采用破坏性试验来加以确保，主要通过两种方式进行：即周期性地解剖部件以检验复杂结构的内部；使用随炉件或从部件的多余部分切下试件进行力学试验。其试验方法与分析参见本篇第 4 章复合材料层压板性能试验。

整件解剖法是一种破坏性检测，检测后部件将无法继续使用，所以只在 NDI 未能充分检测且零件结构复杂、制造经验较少的情况下采用。

整件解剖法除用于首件或首批部件之一检验之外，还用于关键部件生产的定期检测，随着生产经验的增加，其检测周期可以逐渐增加。整件解剖经常使用细节区检验的方法进行，即对解剖区进行微结构检查或显微照相，例如为验证铺层是否是按正确的叠层顺序和方向铺贴，仅需要对一小部分进行揭层或磨削后检查，对于诸如纤维不均、铺层褶皱和孔隙率等项目的检查，则要进行显微照相获取缺陷的显微形貌。经常检验的区域和项目包括：部件内的主要载荷路径；无损检测中显示出迹象的区域；接近共固化细节件的模具分界；在斜坡段的丢层处；铺层起皱；贫脂区和富脂区；转角半径和共固化细节件；芯子与面板充填；带坡度的芯子区。

随炉样件或试件边角料检测与整件解剖检测相比，可谓是一种低成本检查方法，可以检查微结构差异，也可进行力学性能试验，以确保部件的结构能力并检验制造工艺的质量。该种方法，因为成本很低，可用较小间隔进行定期的破坏性试验。但是由于受到取样位置的限制，不能像整件解剖法那样获取任意部位的信息，但也应尽量选取具有代表性的区域进行。当用边角料加工力学性能试样时，应当按照部件或部件在该区的关键失效模式，对试样进行试验。

（2）无损评价

复合材料零件在制造和机械加工过程中常会产生一些内部缺陷，仅通过目视检查难以评定该缺陷的严重性，又不可全部进行破坏性试验。无损评价技术能够快速准确识别复合材料内空隙、分层、夹杂和微裂纹等缺陷的位置和形状，在复合材料质量评价中的应用日益广泛，已发展了多种方法。生产中常用的无损检测技术包括目视、超声波和 X 射线检测等，其他如红外、全息技术和声发射等方法也都发展很快。

目视检查是一种最简单易行的无损检测技术，包括核查以确信部件满足图样要求，以及评定部件的表面与外观。目视检测包括检验气泡、凹陷、外来物材料夹杂、铺层异常、表面粗糙度、表面孔隙和褶皱。

表 15.5-1 给出了常用几种无损检测方法对缺陷的检测效果。

表 15.5-1　不同无损检测方法的测试效果

检测方法 \ 缺陷类型	气泡	分层	裂纹	脱粘	富胶与贫胶	夹杂	纤维不齐	疏松	厚度不均
超声波法	○	○	○	○	○	○		○	○
X 射线法	○	○	○	○	○	○	○		○
声发射法	○	○	○				○	○	
涡流法			○				○	○	
激光全息法		○		○	○				
光纤维法		○	○	○					
红外线法	○	○	○	○		○		○	
脉冲视频热像法	○	○	○	○		○			

作为飞机用复合材料的质量普遍要求高，但所用部位都不同，对质量的要求不尽相同。如麦道飞机公司根据复合材料构件的应用部位和结构类型，将构件分为 A、B、C 三个质量等级。每个质量等级对复合材料中的缺陷允许程度不同，见表 15.5-2，表中 $z=(x+y)/2$。其单个缺陷的评定方法如图 15.5-2 所示。对于分布性的片状缺陷的评定见图 15.5-3 与表 15.5-3。

表 15.5-2　不同质量等级的 z 值

质量等级	z 值/mm
A	9.5
B	12.5
C	19.05

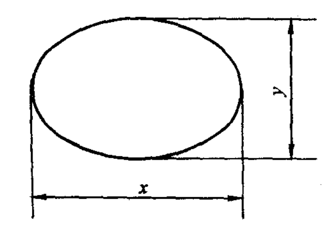


图 15.5-2　单个缺陷的评定方法

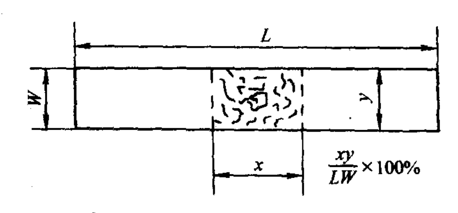


图 15.5-3　片状缺陷的评定方法

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

表 15.5-3　不同片状缺陷的允许值

质量等级	零件长宽比 $l/w>10$（最大缺陷面积 $64.5cm^2$）	$l/w<10$（最大缺陷面积 $64.5cm^2$）
A	10%或 $6.45cm^2$	10%或 $15.5cm^2$
B	15%或 $9.67cm^2$	15%或 $23.2cm^2$
C	25%或 16.125cm2	25%或 $38.7cm^2$

注：缺陷面积与最大缺陷面积之比按式（xy/lw）×100%。

随着带有光纤传感器等智能复合材料的研究与开发，复合材料构件在使用（服役）中的质量评价与控制将成为现实。

2　复合材料质量控制

复合材料性能的分散性直接影响复合材料制品质量。目前从力学性能来看，通常情况下，复合材料性能的分散性远大于金属材料。同时普遍认为，复合材料性能数据的概率分布形式是双参数 Weibull 分布：

$$f(x,\alpha,\beta)=\frac{\alpha}{\beta}\left(\frac{x}{\beta}\right)^{\alpha-1}e^{-(x/\beta)^{\alpha}} \tag{15.5-1}$$

式中，x 为随机变量；α 为形状参数；β 为尺度参数（或特征值）。

而分布母体的平均值 μ、标准差 σ 和变异系数 $C.V$ 可用 α，β 表示，即：

$$\mu=\beta\Gamma\left(\frac{\alpha+1}{\alpha}\right) \tag{15.5-2}$$

$$\sigma=\beta\sqrt{\Gamma\left(\frac{\alpha+2}{\alpha}\right)-\Gamma^2\left(\frac{\alpha+1}{\alpha}\right)} \tag{15.5-3}$$

$$C.V=\frac{\beta\sqrt{\Gamma\left(\frac{\alpha+2}{\alpha}\right)-\Gamma^2\left(\frac{\alpha+1}{\alpha}\right)}}{\Gamma\left(\frac{\alpha+1}{\alpha}\right)} \tag{15.5-4}$$

其中　$\Gamma(x)=\int_0^{\infty}e^{-t}t^{(x-1)}dt$

式中，$\Gamma(x)$ 为伽玛函数。

形状参数 α 是一个非常重要的参数，它反应了复合材料数据分布的分散性。组分材料、复合工艺与试验环境等各种因素对复合材料性能分散性的影响也都是通过 α 值来体现。α 值越小，意味着分散性越大。由此可见，组分材料分散性控制与成形工艺质量控制是复合材料制品质量控制的关键。组分材料性能表征与控制已在其他篇章中有详细的介绍。本章重点分析成形工艺质量控制与复合材料质量稳定性关系。

3　成形工艺质量控制

如果说组分材料的质量控制是保证复合材料质量稳定的根本，那么成形工艺过程的质量控制则是保证复合材料质量稳定的关键。在组分材料相同的情况下，复合材料制件的最终质量主要取决于成形工艺的质量控制，特别是树脂基复合材料，其成形工艺质量控制更为重要。树脂基复合材料的固化成形是一个材料和构件同时形成的复杂过程，其一方面包括基体的化学结构变化和基体与增强材料的界面状况变化，另一方面又涉及零件设计形状的实现，工艺质量的首要控制问题是在保证制件质量的同时降低成形周期。质量好是要求制件密实、固化均匀、适当，孔隙率与残余应力尽可能低，同时还要尽量避免制件产生翘曲等缺陷。

复合材料成形工艺质量除了受材料性能、材料状态、设备性能、设备状态等影响之外，还受工具、温度、压力、环境湿度等众多因素共同作用，表现出很大的不可预测性和变异性，精确控制十分困难。一般来说，复合材料的成形工艺质量控制包括两层含义，一是如何确定最合理的包括温度、压力等工艺参数与时间的对应关系的固化规范，二是如何保证固化规范的准确实施，即保证真实工艺过程和固化规范的严格一致。为了这些目标，已经发展了多种工艺过程控制的方法，如固化理论模型与计算机模拟、成形工艺实时监控、统计成形工艺控制和经验控制法等。

3.1　成形工艺质量控制的必要性

复合材料成形工艺若控制得不好往往会产生很多缺陷，这些缺陷在复合材料的服役过程中，往往成为制品中的薄弱环节首先发生破坏，继而引发整个构件的失效；而且各种缺陷的随机分布也是造成复合材料产品质量不稳定的主要原因。缺陷产生的原因具有交叉性和复杂性，即一种工艺条件控制不当可能会同时导致多种缺陷的产生，而一种缺陷的产生又可由多种工艺因素导致。复合材料制造过程中的常见缺陷及主要形成原因可归纳如下。

1）孔隙　孔隙是复合材料中常见的一种缺陷。一般可分为沿单根纤维孔隙（包括纤维束内孔隙）与层压板间孔隙。当孔隙率小于 1.5 %时，孔隙为球状，直径 5～20 μm；当孔隙率大于 1.5 %时，孔隙一般为柱状，其直径更大，孔隙与纤维轴向平行。孔隙通常由以下三方面原因造成：①树脂与纤维浸润性差，预浸料制备或铺层时带入的空气未排出；②稀释树脂使用的溶剂、树脂中的低分子组分在加工过程中的挥发，或有些树脂体系在固化反应中放出气体，如酚醛树脂体系等；③成形工艺不当，如施加压力过小或加压时机太晚都会造成气泡不能排出，形成孔隙。孔隙可使复合材料的各种强度和模量、抗疲劳性能、高温性能等显著降低。研究结果表明，当孔隙率超过 2%时，复合材料的静强度下降可达 40%。由于孔隙出现的数量和分布随机性很大，难以掌握其规律性，因此增大了复合材料成形工艺质量控制的难度。

2）脱粘　指树脂基体从增强纤维表面脱开的现象，是树脂基体与纤维粘接不牢造成的。脱粘缺陷产生的原因有：①纤维对树脂的吸附性差；②树脂对纤维的浸润性较差；③纤维表面被污染或纤维表面处理效果不理想等。

3）分层　指复合材料铺层之间分离的现象。一般由于所用预浸料超过了适用期，树脂固化后造成预浸料黏性下降，层间粘接不牢；还有可能是由于制件设计不合理，不同厚度方向上产生的应力过大导致分层。对于大型缠绕构件，如果相邻缠绕层之间相隔时间过长也可能导致分层，特别是树脂固化温度受限制时更容易产生分层。脱粘和分层是复合材料中较为严重的缺陷，对复合材料的许多性能影响非常大。

4）杂质　是被无意地掺杂在复合材料中的夹杂、粗尘埃等一类异物。夹杂物在各种成形方法中都有可能产生，其原因主要是由于：①树脂中存在小凝块；②填料中存在夹杂物；③预浸料在晾置或铺叠过程中出现夹杂。当复合材料承载时，会在夹杂物处产生应力集中或裂纹源，从而影响复合材料的力学性能。这种杂质的存在还严重影响复合材料的电性能，使复合材料的分散性增大。

5）树脂的偏差　主要是指由于固化工艺控制不当而出现的富树脂、贫树脂或树脂分布不均的现象。树脂的偏差一般是由于构件设计不合理或者压力分布不均造成。复合材料的不同性能分别由纤维或树脂控制，如果树脂偏差过大，就会造成复合材料构件不同区域性能的不平衡，对复合材料性能影响会非常明显。

6）纤维的偏差　除了具有和树脂的偏差相对应的含义外，还指铺贴工艺和固化工艺不当引起纤维未能按设计要求排列的现象，例如铺层角度偏差、纤维屈曲等，这种随机的“偏差”现象，都会直接造成复合材料性能的波动。

7）其他缺陷　疏松、针孔、固化不均匀、树脂和纤维

界面不佳等也都是复合材料的常见缺陷，对复合材料性能的影响也很大，因此在复合材料工艺质量控制中也都必须予以考虑。

由上述分析可见，对复合材料成形工艺质量进行控制，可有效减少缺陷，提高复合材料质量的稳定性。目前成形工艺控制方法主要有固化工艺理论模型与计算机模拟法、成形工艺实时监控法、统计工艺过程控制法和经验法。

3.2　固化理论模型与计算机模拟

复合材料成形工艺过程的理论模型与计算机模拟优化控制，简称模拟法，是在对复合材料成形过程中各种物理和化学作用机理充分理解的基础上，建立固化行为的各种相关数学理论模型，通过在计算机中改变工艺参数模拟工艺过程，优化选择出最佳工艺方案。这种工艺控制方法可将有关的基础理论及规律等综合应用于固化工艺过程，提供的数据能反映固化过程的本质，可避免固化工艺方案制定的盲目性；结合计算机技术研究固化工艺过程，避免探索试验的长周期和高投入；可以提供较为合理的成形工艺参数，使所制造的复合材料固化均匀、缺陷少、质量高。下面将分别介绍此种方法在热压成形工艺和 RTM 成形工艺中的应用。

3.2.1　热压成形工艺模拟

（1）固化理论模型

复合材料制造过程中，无论采用什么样的工艺控制方式，对树脂固化过程出现的效应和相互关系的了解都是必需的，这种了解就被称为固化工艺理论模型，这些模型可以将压力历程和温度历程的输入同固化状态以及孔隙形成－固结行为联系起来，评估和开发生产高质量的复合材料固化工艺。目前，复合材料热压成形理论模型主要包括热化学模型、树脂流动模型、孔隙模型和残余应力模型。

1）热化学模型　复合材料在固化过程中，内部存在着温度、固化程度及黏度的变化。所谓热化学模型就是对固化过程中的变化，用热传导方程、反应动力学方程及黏度方程进行解析。

① 热传导方程。在热压固化过程中，复合材料整体固化的均匀性由温度的分布决定，而温度的分布又取决于材料传热的速率和树脂固化反应放热的速率。

一般材料的热传导可以用 Fourier 定律来描述，即：

$$\frac{\partial \rho c T}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial Z}\left(K\frac{\partial T}{\partial Z}\right) \tag{15.5-5}$$

而对热固性树脂而言，其固化过程不仅仅是一个热传递的过程，还是一个反应放热过程，因此 Springer 和 Loos 将复合材料固化过程的热传导看成是带有热源的固体传热方程，导出下列热传导方程式：

$$\frac{\partial \rho c T}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial Z}\left(K\frac{\partial T}{\partial Z}\right)+\rho \dot{H} \tag{15.5-6}$$

式中，K 为复合材料热导率；T 为热力学温度；$\rho \dot{H}$ 为反应热效应速率；$\frac{\partial T}{\partial Z}$为复合材料厚度方向的温度梯度；$\rho$ 为复合材料的密度；c 为复合材料的比热容。

在 Springer 和 Loos 的研究基础上，Blest 等把 n 层的复合材料预浸料看成含有树脂的纤维层和纯的树脂层，并分别建立热传导方程：

$$\frac{\partial T_f}{\partial t}+u_f\frac{\partial T_f}{\partial x}+v_f\frac{\partial T_f}{\partial y}=K_f\left(\frac{\partial^2 T_f}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 T_f}{\partial y^2}\right)+\frac{\varphi\rho_r H_R}{\rho_f c_f}\frac{\partial \alpha}{\partial t} \tag{15.5-7}$$

$$\frac{\partial T_r}{\partial t}+u^r\frac{\partial T_r}{\partial x}+v^r\frac{\partial T_r}{\partial y}=K_r\left(\frac{\partial^2 T_r}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 T_r}{\partial y^2}\right)+\frac{H_R}{c_r}\frac{\partial \alpha}{\partial t} \tag{15.5-8}$$

式中，K_i 为热导率，$K_i=k_i/\rho_i c_i$，$i=r$，f；ρ_i、c_i 在模型中被假定为常数；$\frac{\partial \alpha}{\partial t}$为树脂固化速率；$T_f$（$x$，$y$，$z$）为纤维层中的温度函数；$T_r$（$x$，$y$，$z$）为树脂层中的温度函数；$\alpha_f$（$x$，$y$，$z$）为树脂固化度；$u^i$（$x$，$y$，$z$）、$v^i$（$x$，$y$，$z$）为分别表示 $i=r$，f 在 x 和 y 方向上的树脂流动速度分量。

只要求出热传导方程中的有关参数，并把初始条件和边界条件代入，热传导方程可得到求解。如：方程中 K 代表复合材料的热导率，在固化成形过程中，K 是随着温度和固化度等条件的变化而变化的，有许多热传导经验和理论方程对 K 进行了预测。而要确定方程中的固化速率，需要对树脂固化反应动力学进行研究分析。

② 反应动力学方程。树脂固化速率通常通过固化度表示，而固化度可以用固化反应进行到 t 时刻的热效应 [H（t）] 和总的热效应（H_R）表示：

$$\alpha=\frac{H(t)}{H_R} \tag{15.5-9}$$

Souour 和 Kamal 根据环氧树脂与胺类固化剂作用下的反应机理，建立了如下动力学方程：

$$\frac{d\alpha}{dt}=(K_1+K_2\alpha)(1-\alpha)(B-\alpha) \tag{15.5-10}$$

式中，K_1、K_2 为反应速率常数，可由阿累尼乌斯方程求出；B 为固化剂与环氧树脂的起始当量比。

他们还用按上式计算出的数据与试验值进行了比较，如图 15.5-4。从图中曲线可知，在反应初期计算值与试验值比较一致，而在反应后期两者则出现较大差异。

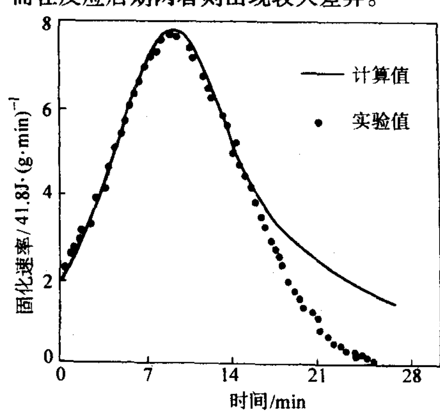


图 15.5-4　试验值与动力学方程计算值比较

试验发现动力学参数的分散性很大，用动力学方程很难准确表征固化程度，而随着固化反应的进行，固化程度的变化，树脂黏度也发生变化，故可用树脂黏度表征固化度。

③ 黏度方程。在树脂体系固化过程中，由于温度和交联反应等因素的作用，体系的黏度也处于变化状态。A. M. Stolin等提出了下述黏度方程：

$$\mu=\mu_\infty \exp(U/RT+K_v\alpha) \tag{15.5-11}$$

式中，μ_∞、K_v、U 为均为常数；μ 为黏度，可用盘板式旋转黏度计测定，并可测出某一温度下的黏度随时间的变化关系。

将用动力学方程求出的 α 代入上述方程，通过 $\mu-\alpha$、$\mu_\infty\exp(U/RT)-\frac{1}{T}$ 的关系曲线，可确定方程中的常数，从而求解黏度方程。

2）树脂流动模型　树脂流动模型是用来确定固化时间及树脂从薄板渗流到吸胶材料的流动状态。建立这个模型所需的参数有：树脂黏度、纤维体积分数、树脂压力、薄板厚度、构件的尺寸与形状。已有的基础流动模型主要有：Loos

和Springer模型、Gotowski模型、Dave模型、Master模型、Skordos无参量数学模型。Gotowski模型与Dave模型虽然是独立的，但是其作用基本相同；Loos和Springer模型与Gotowski模型有较大的差异，他们对载荷在树脂基体及纤维中的分配持不同的观点；Skordos无参量数学模型与以上那些基础模型有较大的区别，利用这种模型，不采用化学反应参数就可以描述树脂的固化过程。D.Frank-Susich，D.H.Laananen和D.Ruffner在研究过程中采用DSC确定固化过程中树脂热能特征；采用RDS（流变动力学光谱测量法）确定树脂的黏度特性。通过对一些参数，如：温度、加热时间、热压罐压力、降温和升温速率、反应动力学速率、黏度及孔隙率的选择，对热固性树脂的固化过程进行了模拟研究，建立了计算机辅助固化模型——The Master Cure Model。

下面主要介绍由于对热/压体系的假设不同而存在较大差异的Loos和Springer模型和Gotowski模型。

Loos和Springer假设层压板复合材料为一不可压缩的多孔系统，分别研究了垂直和平行层压板纤维方向的流场。在垂直方向上以达西定律为基础，提出了计算树脂流出质量（$M_r=\int_0^t \frac{dM_r}{dt}dt$）和层压板厚度（$h_c=n_s h_1$）的方程；在层压板平面上，垂直于纤维的树脂流动被忽略，只考虑平行纤维方向的树脂流动，并将其视为管流运动。

他们认为复合材料在固化过程中，树脂在垂直方向的流动是以渗流方式进行的。根据Darcy定律，任一瞬间的树脂流动速率为：

$$u_L=-\frac{S}{\eta}\left(\frac{dP_r}{dL}\right) \tag{15.5-12}$$

式中，u_L为树脂流动线速度；S表示纤维网络的渗透率；η为树脂黏度；$\frac{dP_r}{dL}$为沿流动方向的树脂压力梯度。

再运用质量守恒定律，即在忽略边界效应的情况下，任一瞬间树脂流出复合材料的量等于流进吸胶层的量，即可得到复合材料固化过程中的质量变化率。

虽然Loos和Springer的模型奠定了层压板复合材料模拟的基础，但是他们所使用的假设过于简单，没有考虑纤维和树脂所承担载荷的不同，将垂直方向和水平方向的流动方程完全独立考虑，这些都存在一定的不合理性。鉴于上述原因，Gutowski考虑了纤维和树脂所承担载荷的不同，提出了一维密实三维流动的流体模型，将垂直方向和水平方向的流动方程耦合起来，将未密实的复合材料视为浸满黏性流体的多孔非线性弹性介质。并认为在连续纤维复合材料的密实中包括两个重要的过程：①树脂通过多孔介质的流动；②弹性纤维的变形。在初始阶段纤维尚未发生形变，所施载荷完全由树脂承担，随着树脂的流出，层压板被压缩，纤维的体积分数增大，纤维逐渐靠近直到受压迫变形而产生弹力，此时部分负荷由纤维承担，同时树脂中压力减小。随着层压板被继续压缩，纤维承担负荷的比例越来越大，树脂的压力越来越小直至为零。外压作用于垂直层压板方向，在层压板平面上纤维被限制而不能运动，从而只能在垂直方向上压缩固化，因而是一维密实的过程。将应力平衡方程、连续方程和三维达西定律联立，得到：

$$\frac{k_{xx}}{V_f}\frac{\partial^2 P_r}{\partial x^2}+\frac{k_{zz}}{V_f}\frac{\partial^2 P_r}{\partial y^2}+\frac{1}{V_0^2}\frac{\delta}{\delta_z}\left(V_f k_{zz}\frac{\delta P_r}{\delta_z}\right)=\mu\frac{\delta}{\delta t}\left(\frac{1-V_f}{V_f}\right) \tag{15.5-13}$$

式中，V_f为纤维体积分数；V_0为初始纤维体积分数；μ为树脂的黏度；P_r为树脂所承担的应力；k_{ii}为纤维在i向的渗透率。

Gutowski的一维密实、三维流动模型成为了树脂基复合材料模压成形过程的经典流体模型。随后有许多学者在该模型的基础上进行了进一步的工作。

3）孔隙模型　孔隙一般由预浸层压板中夹杂的空气和挥发组分形成的气泡造成，因此对孔隙的控制需要研究气泡在复合材料固-液两相组织中的形成、长大、迁移、分裂等规律，这些过程又与温度、压力、树脂黏度特性、纤维堆积形态等因素有关。

气泡一般由空气和树脂中的挥发组分（主要是水蒸气）形成，故处于平衡态时，有：

$$P_v=P_r+4\sigma/d \tag{15.5-14}$$

式中，P_v为气泡内压力，为气泡所含空气与水蒸气的压力之和；P_r为气泡周围树脂内压力；d为气泡直径；σ为气泡与树脂基体的界面张力。

如果树脂压力发生变化，例如压力减小，气泡扩张，其内部的空气和水蒸气的压力将变小，树脂内的水分就会再向气泡内扩散，这又促使了气泡的扩张，最后在新的尺寸下，气泡再次达到平衡态。如果温度发生变化，水的饱和蒸汽压改变，为达到新的水蒸气饱和分压必导致水分在界面处的扩散。另外，温度的变化也使气泡内气体压力发生变化，这又影响到气泡的涨缩和水分的扩散，最后气泡在新的尺寸下重新达到平衡。水分在树脂中的扩散服从Fick扩散定律，即：

$$M=D\frac{dc}{dx} \tag{15.5-15}$$

式中，M为单位面积、单位时间扩散的分子的摩尔数；dc/dx为树脂中水分的浓度梯度；D为扩散系数。

采用Ficker扩散定律，按质量守恒原则，推出气泡周围树脂内水分的扩散关系式如下：

$$\frac{dc}{dt}=D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial c}{\partial r}\right) \tag{15.5-16}$$

式中，dc/dt为树脂内某处水分浓度随时间的变化率；r为以气泡中心为原点的球坐标系中的径向坐标。

固化操作开始前，水分均匀地分布在树脂内，初始浓度c_i已知；固化开始后，离气泡较远处的树脂内水分浓度仍为c_i，在气泡与树脂界面，水分的扩散处于瞬时动态平衡，即水分浓度为与气泡内水蒸汽相饱和的浓度c_m，这是因为树脂内的扩散阻力是主要阻力。对确定的树脂固化体系，c_m由气泡内水蒸气分压和温度决定。

气泡可随树脂的流动而运动，因此可以借助树脂的流动将气泡排出复合材料。为使气泡能够运动，树脂流动的动力应大于阻碍气泡运动的阻力，即沿树脂流动方向的压力梯度必须大于某个临界值。假设树脂为牛顿流体，纤维不发生变形，经推导得出使气泡随树脂流出体系的近似临界条件为：

$$\left|\frac{dP_r}{dL}\right|>\left|\frac{dP_r}{dL}\right|_c=\frac{4\sigma\cos\theta}{d_c L_v} \tag{15.5-17}$$

式中，$\frac{dP_r}{dL}$为沿树脂流动方向的压力梯度；σ为气泡与接触纤维的界面张力；θ为气泡与纤维的表观接触角；d_c为纤维网架中流动通道的最窄直径；L_v为气泡沿流动方向的投影长度。

实际操作中，预处理工序就排除了大部分气体，但残留的气体成分仍不可忽视，必须在工艺中设法消除。若根据上述模型，利用温度、压力将分布于各处的气泡尺寸控制在某临界范围内，而在此范围内的气泡正好可以在压差作用下克服纤维网的阻碍被流动的树脂带走，就从理论上彻底消除了气泡，这要与固化反应放热、材料内传热过程以及树脂流动和纤维弹性作用等过程结合起来处理。

4）残余应力模型　当复合材料固化操作结束并恢复到室温，复合材料中不同取向铺层的收缩不一致，因而产生内部应力和应变，称为残余应力和残余应变，如图15.5-5。它们的存在会降低材料的力学性能，严重时会使复合材料刚出

炉就遭破坏，因此消除残余应力的影响是优化操作工艺的一个方面。关于残余应力的分析如下。

图15.5-5所示的0°/90°正交层压板，某一层的残余应力为：

$$\sigma = Q_{ij}\ (\epsilon_{0j} - \epsilon_j) \tag{15.5-18}$$

$$\epsilon_j = a_j\ (T_e - T_a) \tag{15.5-19}$$

式中，Q_{ij}为铺层的模量；ϵ_{0j}为铺层的实际应变；ϵ_j为铺层在不受限制时的自由应变；T_e为固化结束时的层压板温度；T_a为室温；a_j为热膨胀系数。

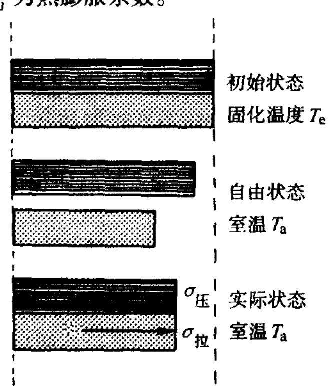


图15.5-5　残余应力的形成

材料的各物性参数可按一定的混合规则计算。利用以上关系式，针对具体的固体体系和操作条件，可计算残余应力和残余应变在各层的分布。试验表明，对确定的材料，残余应力与纤维铺设方向的分布和固化操作过程中体系经历的最高温度有关，因此可以在复合材料的设计和工艺中克服残余应力，但如何消除产品中已有的残余应力尚在探索当中。

上述讨论的固化工艺中的几种模型并不是相互孤立的，例如：由反应放热和体系内外的传热导致的温度分布决定了粘度分布，这又影响到加压时机、树脂流动和层压板压缩进程，温度还决定固化反应速率和到达凝胶点的时间，而后者又同样影响到加压时机，温度、压力、黏度分布及树脂流动又影响气泡的活动和消除；而固化操作中的温度历程又影响到产品内的残余应力的大小，在实际的工艺模型研究中要把它们结合起来应用。

(2) 计算机模拟优化

在了解复合材料热压成形固化理论模型的基础上，就可以对成形工艺进行计算机模拟，而模拟的目的就是优化工艺参数，控制工艺质量。因此要明确优化目标，建立所需的工艺理论模型，根据对工装和构件的描述提供所需的参数，在模拟平台上进行成形工艺的模拟优化。将得到的结果和优化目标进行比较，根据差异进行下一次优化，直至得到满意的结果为止。图15.5-6为具体的复合材料热压成形工艺模拟示意图。

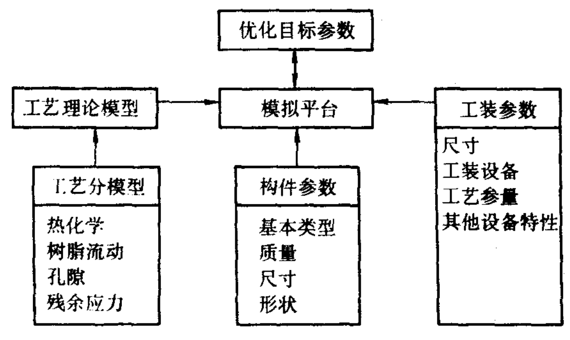


图15.5-6　热压成形工艺模拟示意图

对工艺参数进行优化主要是要缩短固化时间，降低固化成本，达到材料的均匀固化。

从缩短生产周期和降低成本的角度考虑，固化速率是越快越好，相应就要采取较快的升温速率。但快的升温速率常常造成较厚或复杂制件内部温度分布不均，固化进程也不易控制，而且树脂易脆，所以通常采用保守的慢升温速率的方法进行固化，导致产量低，价格昂贵。因此工艺控制要求在保证质量的前提下尽量缩短固化周期，这一点可以在理解固化反应放热及热传递规律的基础上优化设计升温速率实现。

固化不均匀的最直接结果就是产品中会存在较大的残余应力。对于厚度较大的层压板，完全消除固化度的梯度分布是不可能的，但固化进程由里向外的分布有利于消除气孔和杂质的影响，并且可以最大程度地减小残余应力。固化初期，因热量从罐内空气向层压板传递，这使得层压板表面温度先升高，并且首先开始固化进程。在后续阶段，固化反应放热的作用改变了层压板内的温度变化和固化反应活动，内部固化进程加快，最后超过表面的固化度进展。为了达到优化过程的目的，中间层固化度和表面固化度相等时体系应在凝胶点之下。

此外还应考虑以下一些因素：达到凝胶点之前必须排尽多余的树脂，使体系具有合适的纤维含量，且纤维分布要均匀；固化后，材料中孔隙含量应尽量低，尺寸小且分布均匀；尽量减小或消除各层的残余应力；确保整个固化过程中的温度都低于树脂基体的分解温度。

工装参数包括尺寸、工装设备、需调整的工艺参量（温度、压力、速率等）以及其他重要的设备特性。例如同样是层压板的制造，热压罐工艺通过真空袋外施加恒定的静压，真空袋经过吸胶层将力传到层压板的顶层，层压板的另一面贴在模具上，而在平板压缩工艺中是压机以恒定的速率闭合到指定的台面距离提供压力。可以看出，层压板上表面的边界条件因工艺类型的不同而发生了改变，对树脂流动的数学描述也就随之发生了变化。

构件参数包括构件的尺寸、形状、质量及其类别（蒙皮、长桁、翼梁等）。这些因素都是至关重要的，以尺寸为例：生产无孔隙、厚度均匀的30 cm×30 cm的厚板比较容易，因为长宽尺寸较小，树脂可以水平流动将孔隙携带出来。但如果用同样的材料和工艺生产同样厚度的90 cm×90 cm层压板，制品就可能会充满气孔且厚度不均匀，因为中心的孔隙难以排除。

3.2.2　RTM成形工艺模拟

RTM工艺是为了降低复合材料成本而发展起来的一种液体成形技术，它适于中批量制备薄壳状、复杂、整体性好、表面光滑、尺寸精度高的复合材料构件，具有良好的发展前景，图15.5-7是RTM工艺过程简图。由于RTM工艺采用闭模注射和固化，植入传感器的固化监控难以实施，多采用计算机模拟优化控制工艺参数。

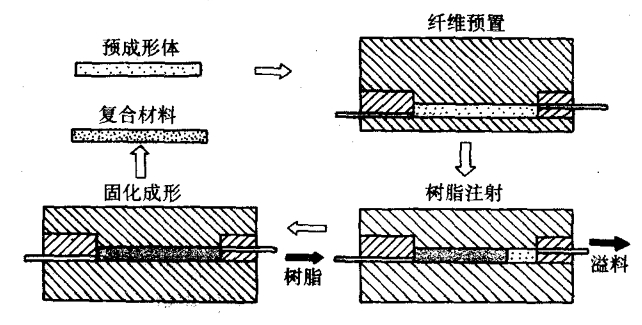


图15.5-7　RTM工艺简图

（1）参数优化目标

RTM工艺的优化主要针对树脂充模过程中的常见问题进行。

在充模过程中，预成形体最初处于非浸渍状态，树脂注射的宏观流动和纤维浸渍的微观流动同时进行，如何控制这两个相互竞争的流动是复合材料液态成形工艺的基本问题。树脂注射过程存在的主要问题有：充模不完全、纤维浸润效果差、预成形体变形以及模具泄漏等。其优化目标是将增强纤维网格完全浸渍，无干斑、无气泡、树脂分布均匀。

（2）RTM工艺理论模型

为了模拟充模过程，通常需要下列假设：模具中的预成形体在树脂注射过程中不发生变形；树脂流动的惯性效应可以忽略；模具的型腔比织物增强体的孔隙大得多。可用Darcy定律描述树脂的流动方程，三维流动体系在直角坐标系下速度矢量由三个分量组成：

$$\begin{bmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{bmatrix} = -\frac{1}{\mu}\begin{bmatrix} S_{xx} & S_{xy} & S_{xz} \\ S_{yx} & S_{yy} & S_{yz} \\ S_{zx} & S_{zy} & S_{zz} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} \frac{\partial P}{\partial x} \\ \frac{\partial P}{\partial y} \\ \frac{\partial P}{\partial z} \end{bmatrix} \tag{15.5-20}$$

式中，S为渗透率张量。

对不可压缩性流体其连续性方程可简化为：

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \tag{15.5-21}$$

由于许多复合材料液态成形制件的厚度远小于平面尺寸，因此在薄模腔的充模过程还可简化为二维流动，简化后的流动方程具有更简单的形式：

$$\begin{bmatrix} v_x(x, y, z) \\ v_y(x, y, z) \end{bmatrix} = \frac{1}{h_z}\int_0^{h_z} \frac{1}{\eta(x, y, z)} \begin{bmatrix} S_{xx} & S_{xy} \\ S_{yx} & S_{yy} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} \frac{\partial P(x, y)}{\partial x} \\ \frac{\partial P(x, y)}{\partial y} \end{bmatrix} dz = \begin{bmatrix} \overline{S}_{xx} & \overline{S}_{xy} \\ \overline{S}_{yx} & \overline{S}_{yy} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} \frac{\partial P(x, y)}{\partial x} \\ \frac{\partial P(x, y)}{\partial y} \end{bmatrix} \tag{15.5-22}$$

式中，h_z为制件厚度；$\overline{S}$为黏度和渗透率在厚度方向上取平均值时的流动系数。

RTM工艺树脂流动充模过程是移动边界过程，即各时刻的树脂流场边界条件均不相同。但在一特定时刻的树脂流场边界条件可视为确定边界条件，可采用有限元算法求解，再迭代求出树脂流动充模过程的整个流场情况，得出树脂流场的压力分布，同时采用流体分析的控制体积单元方法求解树脂流场任意时刻的流动前峰。图15.5-8为RTM工艺二维流场计算的有限元网格和控制体积单元示意图。图中的Q_i为流场中第N_{ij}节点控制体积单元流向相邻控制体积单元的流量。控制体积单元为有限元节点相邻线元素的中点及相邻面心或体心相连所构成的封闭体积。

通过计算控制体积单元的填充系数F，即可得到流场前峰：

$$F = \frac{Q_t}{V} \tag{15.5-23}$$

式中，Q_t为t时刻流场中第N_{ij}节点控制体积单元中的树脂体积；V为t时刻流场中第N_{ij}节点控制体积单元中的控制体积单元体积。

则有：

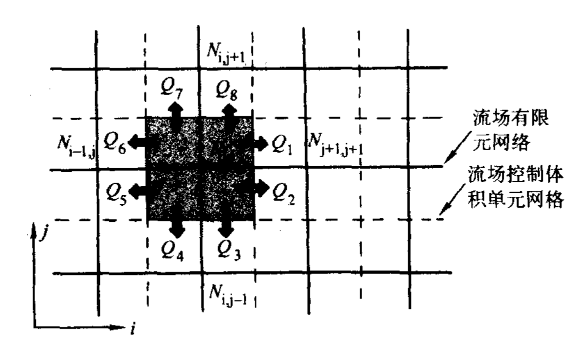


图15.5-8　RTM工艺流场CV/FEM计算原理

$F=0$：没有树脂流入该节点控制体积单元，节点位置为未填充区域；

$0<F<1$：树脂正流入该节点控制体积单元，节点位置为流动前峰位置；

$F=1$：树脂已充满该节点控制体积单元，节点位置为已填充区域。

根据各时刻的压力场，计算该时刻的各节点的F值即可得出该时刻的流场流动前峰位置，从而迭代计算出RTM工艺的树脂流动充模全过程。

当充模时有干斑形成，则干斑内的气体压力取决于干斑周围浸润区域的压力和毛细管压力：

$$p_a = p_r + p_c \tag{15.5-24}$$

式中，p_a为干斑内气体压力；p_r为干斑周围浸润区域的树脂压力；p_c为毛细管压力。

如果充模时的毛细管压力可以忽略，则干斑内气体压力可用理想气态方程估算：

$$p_a = R\frac{m_a T}{(V_{old} - \Delta V_{flow})} \tag{15.5-25}$$

式中，R为气体常数；m_a为干斑内空气的质量；T为热力学温度；V_{old}为最终的干斑有效体积；ΔV_{flow}为从干斑周围浸润区域流入干斑内的树脂体积。

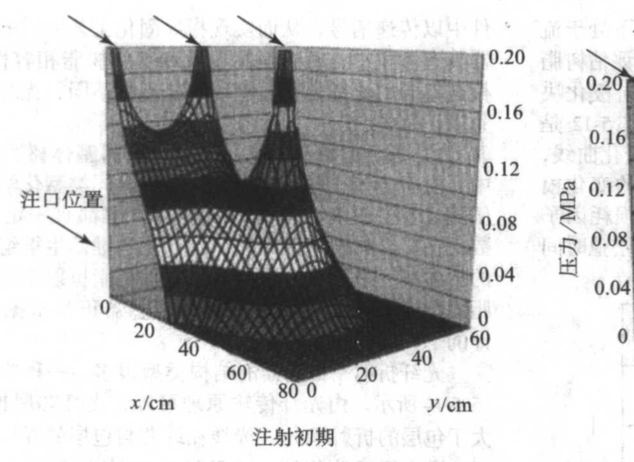
（3）计算机模拟

1）压力分布模拟　树脂在注射压力的作用下充满模腔，压力过小会导致树脂不能渗入纤维束内浸润纤维且气泡不易排除，同时也会延长充模时间，压力太大又会增强树脂对纤维和模具的冲刷作用，易造成预成形体变形及意外溢料。通过模拟体系内的流体压力分布，就可以准确预测树脂的流动充模情况，优化注射压力等工艺参数。树脂流体压力场模拟结果还可为预测流动进程、优化模具注射口、溢料口及刚度设计、合模力计算及纤维/树脂的浸润效果分析提供定量分析依据。图15.5-9为多口注射工艺初期及结束时的压力场模拟分析结果。

2）流动前峰模拟　计算机对树脂流动前锋的模拟可有效预测RTM工艺充模的整个过程，显示任意时刻的流动前峰位置，得到重要的充模时间、树脂汇合线等信息，实现闭合模具内树脂流动充模全过程的可视化，如图15.5-10所示，不同的灰度层次表明了不同时刻的树脂流动前峰。另外，通过对流动前峰的模拟，还可以预测可能出现干斑的位置，见图15.5-11，图中数字指出了不同时刻的流动前峰位置。

3.3　成形工艺实时监控

所谓固化工艺实时监控，是指在复合材料固化过程中，实现对树脂体系的固化反应过程的现场跟踪，并以此获得最佳的加压条件与固化温度，从而保证工艺质量的一种技术。它可有效地避免复合材料富树脂与贫树脂、欠固化与过固化和固化不均匀等缺陷的出现，从而提高复合材料质量的可靠



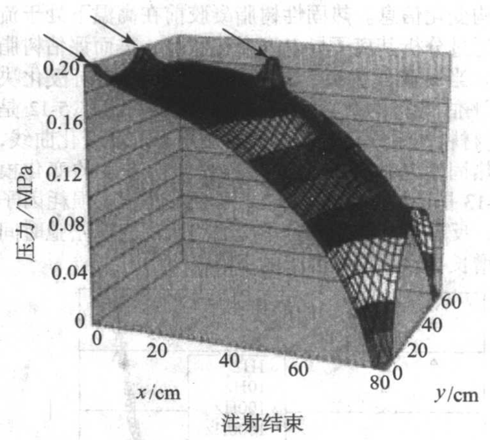


图 15.5-9 RTM 三口注射树脂流动充模压力场

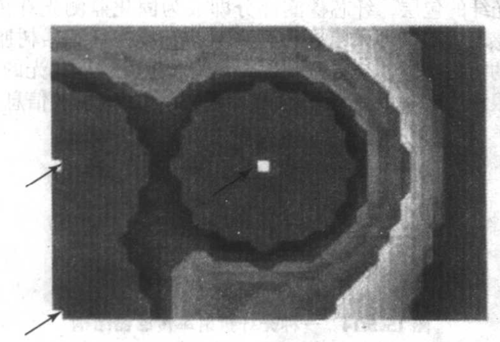


图 15.5-10 树脂流动前峰模拟

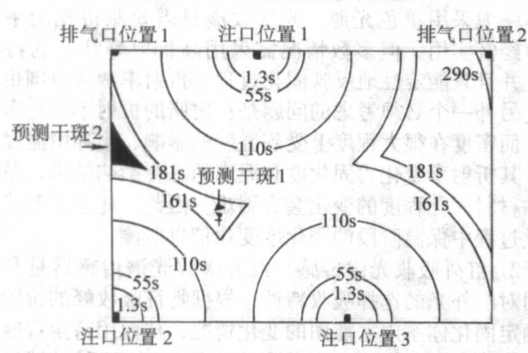


图 15.5-11 不对称注射时的干斑预测

性。换言之，固化工艺实时监控是工艺上提高复合材料质量稳定性的重要措施之一。

固化工艺实时监控的基本原理是利用放置在被固化的复合材料铺层中的特制传感器，通过传感器测出固化过程中树脂体系某些性能的变化情况，如温度、黏度、模量、官能团浓度及电性能等，并把这些性能的变化情况转换成数字信号输入到计算机，与固化模型不断地比较，两者之差作为输入信号输入到执行单元，以此来控制和调节固化温度与固化压力等参数。这样形成的“智能”回路可实现对固化过程连续自动控制，以保证复合材料的质量。

因所用传感器不同，复合材料成形工艺监控包括介电传感监控法、光纤传感监控法和热电偶传感监控法等。目前工程上用得比较多的是动态介电监控法，但光纤传感监控法发展很快。

3.3.1 动态介电监控法

动态介电监控的工作原理是利用特制电极作为传感器，将其放置在待固化复合材料中的不同部位，测量复合材料在固化过程中因基体树脂分子结构和黏度等变化而引起的介电性能变化，从而根据所测量的电性能变化的数据来选择合适的加压时机，调节或控制固化温度。

树脂基体的介电性能是指其在外电场作用下储存电荷和传导电荷的特性，通常用介电常数和介质损耗表示。介电常数是描述树脂分子发生极化储存电能大小的参数，介质损耗则是描述由于导电或取向松弛引起电能损失的参数，这两个参数的变化情况主要受以下几种极化行为影响。

1）诱导极化　诱导极化包括电子极化和原子极化。电子极化是电场作用下电子云相对原子核的位移，原子极化则是原子核之间的相对位移，这两种极化的极化度一般很小且对电场作用的反应速度极快，在电频区一般可认为其极化行为与电场变化同步，因此可认为诱导极化对介电常数和介质损耗的贡献都很小。

2）取向极化　取向极化是具有永久偶极矩的极性键在电场作用下发生取向的过程，很大程度上决定了玻璃态聚合物的介电行为。无外电场时，极性键偶极矩的取向是随机分布的；当施加外电场时，极性键会发生转动而沿电场的方向排列，即发生取向极化。极性键在电场中转动要克服分子间的作用力，从旧平衡状态到达新平衡状态的时间称为弛豫时间 τ，τ 取决于聚合物的分子结构，一般随着固化程度增高而增大。设交变电场频率为 f，当 $\tau \leqslant \frac{1}{f}$ 时，偶极子取向和电场完全同步，由于充电半周期聚合物储存的能量在放电半周期又完全释放出来，虽然聚合物和电场之间存在着较大的能量交换，却不发生能量损耗。因此这种情况下聚合物极化度很高，表现出高的介电常数，而几乎不存在介质损耗。当 $\tau \approx \frac{1}{f}$，且 $\tau > \frac{1}{f}$ 时，此时偶极子取向滞后于电场变化，聚合物极化度逐渐减小，从而介电常数减小；同时由于聚合物吸收能量小于放出能量，产生强烈的介质损耗。当 $\tau >> \frac{1}{f}$ 时，偶极子的取向完全跟不上电场的变化，取向极化几乎不发生，此时介电常数和介质损耗都趋于零。因此，通过介电常数和介质损耗对恒定电场频率的响应可获取固化度的变化信息。

3）离子迁移　离子迁移一般是指树脂内的微量杂质离子在电场作用下的流动，这种流动会使树脂呈现一定的导电性。要特别指出的是：当材料内部的离子浓度和温度为一定时，材料的离子导电率与黏度呈反比关系，并且只在树脂处于黏流态时才有明显的离子迁移现象。利用这一关系可以通过监测离子导电率来获取材料在固化过程中的黏度信息。

综上所述，如在复合材料固化过程中对其基体树脂的介电常数和损耗因子进行监测，可在一定程度上获取树脂的黏

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

度和化学结构变化信息。热固性树脂凝胶前在高温下处于流动态时，可通过分析其离子导电率变化状况，进而评估树脂的黏度状况。当凝胶发生后，损耗因子主要由取向极化决定，可由此评估材料的化学结构变化状况。图 15.5-12 是 T300/QY8911 材料体系固化过程中的树脂离子黏度变化曲线，确切反映了热固性基体树脂在固化过程初期黏度的变化模式。图 15.5-13 是该材料体系固化过程中保温阶段损耗因子的变化曲线，反映了基体树脂分子交联引起的介电松弛时间增长，这一增长导致了损耗因子的下降。

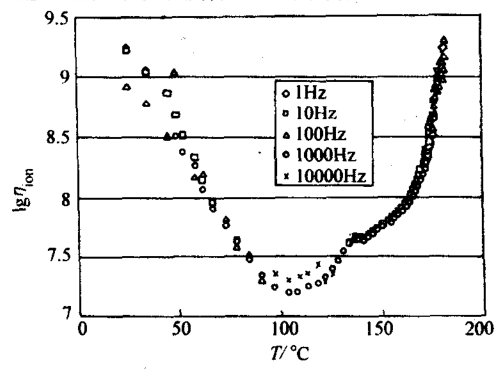


图 15.5-12　T300/QY8911 固化过程中的树脂对数离子黏度的变化曲线

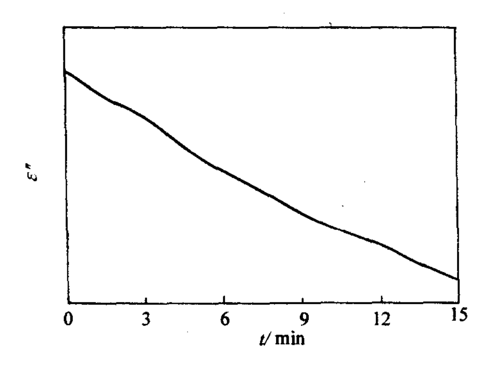


图 15.5-13　T300/QY8911 固化过程中保温阶段损耗因子的变化曲线

介电监测手段虽能提供复合材料基体树脂在固化过程中的粘度和化学结构变化信息，对固化工艺过程的实时监控提供有效帮助。但在实际应用中，这一监测手段还存在很大的局限性。

首先，当树脂处于黏流态时，离子导电率受多方面因素的影响，树脂黏度的变化可使离子活性增加，从而使离子导电率发生变化。但由于其他影响因素的存在，基于离子导电率的离子黏度与真实黏度（即传统的剪切黏度）之间并不存在单一的对应关系。在具体的监测过程中，可以假设同一试样中的离子浓度和离子电荷始终保持不变，因此导电率的变化可主要归结为黏度变化的结果，从而离子黏度的变化模式反映了试样真实黏度的变化模式。但如前所述，聚合物的离子导电现象主要由材料中的杂质所引起，不同试样中的离子浓度必然存在差异，这样，不同监测实例产生的离子黏度变化曲线不能作为材料真实黏度的量化比较依据。

此外必须注意的是，对于热固性树脂基体的固化过程而言，离子黏度值在树脂凝胶前可以比较好地反映真实黏度的变化模式，但树脂凝胶后，离子粘度不存在真实黏度所呈现的急速趋于无穷大的变化模式，而是逐渐趋于一稳定值。

3.3.2　光纤传感监控

光纤传感系统一般由光发送器、敏感元件、光接收器、信号处理系统以及光传输线路组成。其基本工作原理是利用特制的光导纤维作传感器，埋置在待固化的复合材料或其构件中以传递信号，从而实现指导固化工艺的目的。光纤传感器具有体积小、敏感度高以及和基体树脂相容性好等特点，根据不同的光纤固化监测传感机理的不同，光纤传感又可分为以下几类。

1）光纤折射率传感　在复合材料基体树脂的固化过程中，由于分子交联的进行，树脂中不同类型化学键数量的比例随之发生改变，由于每一种共价键都有一定的键折射系数，在复合材料基体固化期间，化学键发生重组，导致材料的折射率产生变化。可以通过跟踪树脂折射率的变化获得树脂固化度的信息，光纤折射率传感器正是根据这一原理设计的。

光纤折射率传感器的结构类型很多，一种典型结构如图 15.5-14 所示，由光纤传输原理可知，光纤芯层折射率 n_1 略大于包层的折射率 n_2，光线在纤芯与包层的界面上发生全反射，沿光纤纤芯传输。如果沿光传输方向剥去一段（2～3 cm）光纤的包层，纤芯裸露部分即成为固化监测光纤传感器的传感段，将其埋入复合材料中时，光线在纤芯－树脂界面产生的折射现象，会导致一部分光由此散失，造成光的衰减，通过跟踪光功率的变化，即可获得树脂固化程度的信息。

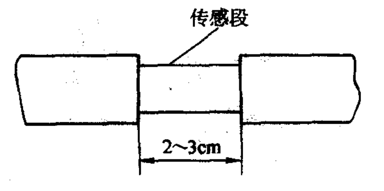


图 15.5-14　一种光纤折射率传感器结构

基于树脂折射率测量的光纤固化监测传感器系统结构简单，一般采用单色光源，光接收端只需要测得光功率的变化，经济实用，但多数情况需采用高折射率纤芯的特种光纤，并且只能定性地反映固化过程，折射率测量范围也有限制。另外一个必须考虑的问题是：树脂的折射率还与密度有关，而密度在很大程度上受到温度的影响，当环境温度变化时，其折射率变化为固化度和温度的综合影响结果，单以此评估材料固化程度的变化会有困难。因此，此法主要适用于固化过程中保温阶段的固化度变化信息监测。

2）红外吸收光谱传感　红外吸收光谱传感器是利用官能团对红外光的选择吸收特性，根据特征吸收峰的位置和强度确定固化体系内官能团的变化情况，从而用特定官能团的浓度变化来表示树脂的固化程度。例如对于环氧树脂体系，其交联反应的官能团是环氧基团，通过分析环氧基团的特征峰变化即可判定复合材料的固化度，以此来控制加压时机和固化温度。红外吸收光谱传感器包括光纤红外传输谱传感器和倏逝波传感器两种。

光纤红外传输谱传感器是将位于同一直线上且端面距离为 0.5～1.5 mm 的两段光纤预先埋入预浸料中，光纤的另外两端分别与扫描式单色仪和光谱分析仪相联接。固化反应开始后，黏度逐渐下降的树脂将流入两光纤端面的缝隙中，红外光穿过树脂层时会产生特征吸收，光接收端就可以获得树脂的吸收光谱。根据 Beer－Lamhert 定律，通过对间隔一定时间所采集的一系列树脂红外吸收光谱的分析，即可以定量地获得环氧、氢氧以及氨基等功能基团的浓度，确定固化反应的速度和程度。

光纤倏逝波传感器是另外一种基于红外吸收光谱分析的固化监测传感器，其结构形式与图 15.5-14 所示的光纤折射率传感器类似，只是传感段要长一些，一般约为 20 cm 左右。固化监测时，随着树脂黏度的下降，光倏逝波将通过纤芯－树脂界面散失，通过光接收端所获得的树脂吸收光谱就可以动态获得固化反应的信息。光纤倏逝波传感器一般需要

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

高纤芯折射率的特种光纤，灵敏度较低。

基于红外光谱分析的光纤固化监测传感器能够定量确定固化反应程度，但是需要宽带光源和复杂的光谱分析设备，数据处理量大，应用成本较高。

3）光纤微弯传感　光导纤维在使用过程中，光纤侧面由于受到不均匀的压力所导致的光纤轴线发生周期性微米级的弯曲，称为光纤的微弯。光纤微弯会使损耗增加，造成光传输功率的能量损失，其主要原因是由于光纤的周期性微弯会引起光纤中传导模和辐射模之间光功率的反复耦合，致使传导模的部分光功率辐射到纤芯外面。

复合材料预浸料中的增强纤维具有固定的空间频率，在材料的固化工艺过程中，由于不同固化阶段增强纤维所承受的载荷不同，其传递到光纤传感段的压力也随之变化，进而造成不同的光纤微弯程度，产生光纤微弯损耗。复合材料的热压成形试验结果显示，光纤微弯传感器可以准确给出树脂黏度最低点和固化完成点的时间，可重复性较好，灵敏度与固化过程的压强相关。

采用光纤微弯传感器监测复合材料的固化过程，其关键是针对所使用的预浸料选择合适的光纤铺设角度，以及对光纤进行适当的增敏处理以提高测量的灵敏度。这种方法所需仪器设备简单，实用性强，可以很方便地向实际生产转化。

4）Bragg 光栅传感　光纤 Bragg 光栅传感器是近年来发展迅速的一种光纤传感器。光纤 Bragg 光栅传感器采用光波波长编码方式传感被测信号，克服了光源输出功率起伏以及光纤连接器和耦合器损耗等缺点；采用波分复用技术，在一根光纤上就可以实现准分布式测量。

光纤 Bragg 光栅传感器工作的基本原理可以归结为 Bragg 波长的测量。Bragg 波长 λ_B 与光纤的有效折射率 n_{eff} 以及光纤光栅折射率变化周期 Λ 有关，如下式：

$$\lambda_B = 2n_{eff}\Lambda \tag{15.5-26}$$

当光纤 Bragg 光栅传感器埋入复合材料基体中时，基体内部的应变及由此产生的光弹效应会导致 n_{eff} 和 Λ 发生改变，从而产生 Bragg 波长的位移，由解调系统测得 Bragg 波长的位移量，即可以得到应变值。应用光纤 Bragg 光栅传感器监测复合材料的热压工艺成形过程，从 Bragg 波长随时间的变化曲线可以跟踪材料内部的变化历程，树脂固化的玻璃化阶段以及被测区域内的脱层、裂纹等缺陷也有所反映。

光纤 Bragg 光栅传感器的应用中一直存在着交叉敏感问题，即光纤光栅对于应力和温度都是敏感的，当光纤光栅用于传感测量时，很难分辨出应力和温度所分别引起的 Bragg 波长的变化，因此在实际应用中需要采取措施进行补偿或区分。

以上介绍了两种主要的成形工艺实时监控方法。复合材料的成形过程往往是封闭的，只能通过成形工艺参数来控制。为了实现成形工艺参数的准确选择与确定，需要在实时监控中尽可能多地获取有用信息。

3.3.3　监控的数据种类

复合材料成形工艺实时监控的首要条件就是能够在线获取足够多的有用固化信息，为此通常需要监测三类数据。第一类是所使用的设备状态参数，第二类是反映材料固化环境状态的温度和压力等数据，第三类是反映材料在固化过程中自身物理化学结构变化的信息数据。

1）设备状态　设备状态是最容易测量的参数，因此复合材料的生产过程控制大多数情况下是对设备状态的控制，如缠绕头位置、速度、张力，芯轴的扭矩或者速度，芯轴温度等。这些参数在不同生产周期中应该保持一致，如果控制不当，会成为重要的质量分散来源。

2）温度和压力　温度数据包括两种，一种是直接可控的环境温度数据，如热压罐固化过程中的热压罐气体温度，或压机固化过程中的模板温度等。此类数据所反映的温度状态在固化过程中被控温装置作为直接控制对象，可以达到与预定控制目标比较相符的控制结果。另一种温度数据是非直接可控的环境温度数据，此类数据所反应的温度状态为某一直接可控温度环境所决定，但由于本身并非温控装置的直接控制对象，与预定控制目标之间较难达到高度一致。一个典型的实例是热压罐固化过程中的模具温度，该温度由热压罐气体温度的控制来间接实现，因此很难达到高度准确的控制效果。另外如复合材料构件内的温度不仅受外界控温元件的间接控制，而且还受自身反应放热影响，控制起来就更加复杂。

压力数据反映材料在固化过程中所处的压力状态。该压力状态既包括施加的工艺压力，如热压罐中的气体压力，模压中的模板施压等，又要包括固化体系中树脂和纤维分别承担的压力，因为只有树脂承担的压力才对气泡排出避免孔隙产生有贡献。对于采用真空袋封裹方法的固化工艺过程，压力数据除外部正压力外还包括零件所处的真空状况数据。

3）材料固化状态　材料的固化状态包括树脂基体的反应程度、黏度、纤维张力、纤维位置等。

理想的固化过程要求树脂基体的固化反应过程按照材料和工艺人员要求的速度进行，以避免固化反应速度过快导致的质量缺陷，和固化反应速度过慢导致的制造成本耗费。为达到此目标，必须实时获取与基体树脂化学结构变化相关的固化反应程度信息。另外，为了避免加压时机选择错误还必须实时监测基体树脂的黏度变化，因为当树脂黏度太低时加压，树脂所受压力会随树脂流出迅速下降，成形压力降低，复合材料难以压实且容易发生贫胶；如果加压过晚，又无法排尽气泡，易产生孔隙缺陷。

3.3.4　监控系统的组成

采用不同的监测手段，结合计算机技术，可建立复合材料成形工艺的实时监控系统，根据采集的各种过程信息对温度和压力等工艺参数进行实时控制，以保证零件的固化质量。典型的热压罐固化监控系统结构如图 15.5-15 所示，由三部分组成。

1）热压罐内的固化信息采集系统　系统可对热压罐空气温度、压力，罐内零件的温度，以及介电传感器和光纤传感器提供的材料化学结构和黏度变化信息进行监测，并将其传输至计算机分析处理系统。

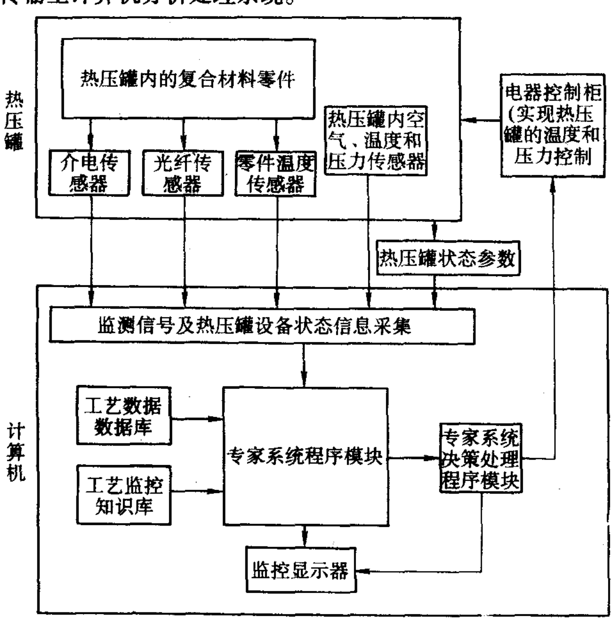


图 15.5-15　典型的热压罐固化监控系统

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

2）计算机内的固化工艺决策系统　计算机的专家系统程序模块可根据实时监测的固化过程信息对各铺层的温度、固化度、残余应力，以及零件的固化变形状况进行分析计算，并通过调用已有的工艺数据数据库和工艺监控知识库进行对比，获得下一步需要执行的最优的工艺参数，并可将分析过程和结果通过显示器显示以供查询。

3）固化工艺参数控制系统　系统可根据所监测的固化过程信息以及分析模块的实时决策计算结果，驱动控制柜的控制单元实现工艺参数的自动调整。

3.3.5　监控技术存在的问题

目前在实际复合材料零件的制造过程中采用固化监控技术还存在以下几个方面的问题。

1）可测量性　目前尚不存在既可以准确量化反映复合材料固化过程中的物理、化学特性变化状况，又可适应零件制造过程的材料状态（如预浸料状态）和工艺环境（如封闭的真空袋和热压罐环境）的理想传感器。除传统的温度、压力传感器外，所有用于实际零件固化监测的特殊传感器均只能提供材料黏度或反应状况的趋势信息。

即使是较为准确的温度和压力传感器，也只能测量体系内某一点的温度和压力参数，而难以获取零件中每一部分的准确参数值，为了获得更多关键部位的固化参数信息，就必须增加传感器在零件内的分布。

传感器信号在采集和传输过程中会受到多种因素的干扰，因此，离散时刻所采集的信号常常会发生局部的小幅波动，信号值无法连成一条光滑曲线。在要求获取测试信号的变化率时，干扰的影响作用尤其需要考虑。

2）可操纵性　可操纵性指的是在给定时间内，控制输出到目标值的能力。

对输出或过程参数的测量具有较高空间或时间分辨率并不能保证工艺过程实时控制成功，更加重要的是控制系统也要有足够的精度实现零件上各个位置的参数控制。例如有一套热压罐固化监测系统可以检测一个热固性工件整个体积内部固化状态的近似连续分布，通过计算机分析系统也获得了整个工件体积内的工艺参数的大尺度输出向量，而一般热压罐的输入控制最多只有温度和压力两个变量，并且只是对罐内整体气氛的控制，无法实现工件每一点工艺参数都和分析系统结果完全一致，并且由于热压罐、模具以及工件自身的热惯性很大，过程控制一般也难以实现高的时间分辨率。

要达到测量和控制一致，则要求加热用的模具具有多个独立的温度控制区，以使不同的复合材料部分可以得到独立的热量输入，改善控制的空间分辨率。

3）低成本化　特殊传感器的应用可能会增加零件固化前封装的复杂程度。尤其是光纤传感器存在易折断的弱点，使用前要做一定处理，无疑会增加封装工序工作量，提高制造成本。

传感器多为一次性使用，零件的制造成本还要包括传感器成本。因此建立实用的工艺过程监控系统必须开发操作简单成本低廉的传感器。

4）相容性　传感器在固化过程中要植入材料内部，很多传感器使用后仍将长期留于材料之中，要求传感器材料不会对固化反应产生影响且不会在零件服役过程中引发额外的缺陷。针对具体的树脂材料和传感器，应做试验考察传感器留于材料内部对材料力学性能造成的影响，以决定传感器和材料体系的相容性。

3.4　统计成形工艺控制

统计成形工艺控制（Statistical Process Control，SPC）是一种输出控制方式，其控制原理如图15.5-16所示。利用对复合材料产品进行严格取样、质量检测和结果统计分析，找出引起质量波动的因素并进行消除，通过这种方式反馈环形成闭合，从而达到提高和控制质量的目的。

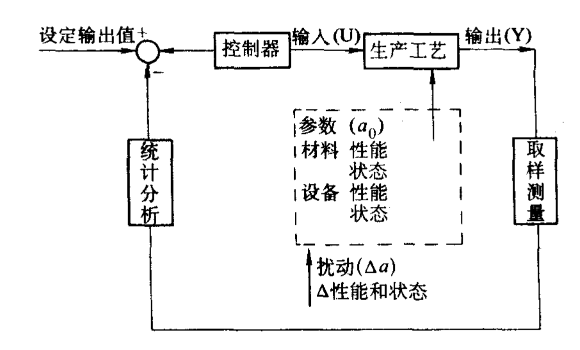


图15.5-16　SPC控制原理图

复合材料的性能和形状的波动可分为两种：正常波动和异常波动。正常波动是不可避免的偶然性因素造成的，它对产品质量影响较小，在技术上难以消除，在经济上也不值得消除。异常波动是由系统异常因素造成的，它对产品质量影响很大，但能够采取措施避免和消除。SPC就是通过统计分析区分出生产过程中产品质量的随机波动与异常波动，从而对生产过程的异常趋势提出预警，以便及时采取措施，消除异常，恢复工艺的稳定。

3.4.1　统计分析方法

统计方法是SPC的基础，可用的统计方法有很多种，如控制图、直方图、散布图、工艺能力指数、相关分析、回归分析等。下面只简单介绍几种。

1）控制图　用来对过程状态进行监控，并可度量、诊断和改进过程状态的一种数据统计图表，是将样品统计量数值按照一定的顺序在图中排列起来的；见图15.5-17，一般由控制上限（UCL）、控制下限（LCL）和中心线（CL）组成。中心线一般是样本均值，上、下控制线根据质量稳定性的要求而定，在定期检查中，如果有样本值高出上控制线或低于下控制线，则认为生产状态异常。

常用的控制图有不合格品百分率控制图、不合格品数控制图、以及缺陷率和缺陷数控制图等。

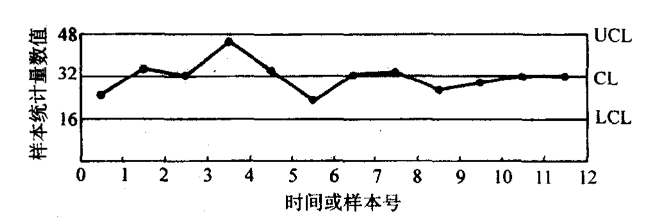


图15.5-17　控制图示意

2）直方图　以一组无间隔的直条图表现频数分布特征的统计图，能够直观地显示出数据的分布情况。

3）排列图　又叫帕累托图，它是将各个项目产生的影响从最主要到最次要的顺序进行排列的一种工具。可用其区分影响产品质量的主要、次要、一般问题，找出影响产品质量的主要因素，识别进行质量改进的机会。

4）散布图　以点的分布反映变量之间相关情况，是用来发现和显示两组数据之间相关关系的类型和程度，或确认其预期关系的一种示图工具。

5）相关分析　研究变量之间关系的密切程度，并且假设变量都是随机变动的，不分主次，处于同等地位。

3.4.2　数据的收集

要获得准确可信的统计结果首先要求按照科学的方法严

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

格取样。样品的选取应该是随机性的和连续性的，所谓随机性是指不允许出现挑选样品的现象，只有这样才能保证样品对整个母体的高近似代表性。连续性是指在生产中不断积累样品的数据，具有连贯性，则更容易发现其中具有规律性的因素，有时更能从中发掘出生产系统的性能退化行为，为优化系统提供参考。

一种产品需要考察的性能有时可能会有很多，不可能对其一一检测统计，只能对那些具有关键意义的且能够对工艺形成指导的参数进行测量。一旦收集了数据，应按某种统计方法将数据绘制成图或曲线，因为仅用列表的数据很难认出数据的变化规律，即使只有少量的数据点，情况也可能如此。在很多情况下，还需要以几个不同的方式绘制相同数据的曲线图，找出在各因素之间的联系与关系，或相对于时间的变化趋势。

3.4.3　SPC 的实施

在实际应用中，SPC 的实施一般需要分两个阶段进行：一是分析阶段，二是控制阶段。

分析阶段的主要目的是使过程处于统计稳态并保证过程能力足够。

分析阶段首先要进行的工作是生产准备，即把生产过程所需的原料、劳动力、设备、测量系统等按照标准要求进行准备，生产准备完成后就可以进行生产。需要注意的是分析阶段一定要确保生产是在各影响要素无异常的情况下进行；然后就可以用生产过程收集的数据计算控制界限，作成分析用控制图、直方图等，或进行过程能力分析，检验生产过程是否处于统计稳态，以及过程能力是否足够。如果任何一个不能满足，则必须寻找原因，进行改进，并重新准备生产及分析。直到达到了分析阶段的两个目的，则分析阶段可以宣告结束，进入 SPC 控制阶段。

控制阶段的主要工作是使用控制图或其他图表进行监控。此时控制图的控制界限已经根据分析阶段的结果而确定，生产过程的数据及时绘制到控制图上，并密切观察控制图，控制图中点的波动情况可以显示出过程受控或失控，如果发现失控，必须寻找原因并尽快消除其影响。

在工厂的实际应用中，对于每个控制项目，都必须经过以上两个阶段，并且在必要时会重复进行这样从分析到监控的过程。

3.4.4　SPC 的发展

到目前为止，SPC 还是一种比较新的质量管理体系，特别是在国内的复合材料制造过程控制中几乎还未采用。尽管如此，SPC 在其他诸如电子制造行业都已获得了成功，并已开发出了多种相关软件用于工艺过程的实时监控，从而已经引起了人们的足够重视，将其引人到复合材料的制造中的研究在国内外都已展开，希望不久也能有成功的针对复合材料工艺过程监控的 SPC 方法出现，从而有效解决复合材料工艺过程控制难的问题。

3.5　经验控制法

经验控制法，又叫试错法，一般是在长期的生产实践中摸索出的操作工艺或通过对形状简单的小型试件的多次试验，结合有限的定性分析设计出较合理的产品。经验法适用范围窄，当材料种类或制品形状改变时就不适合了，就又需要反复试验，从而导致研制周期长，制造成本高，故已很少使用。

3.6　工艺质量检验

无论采用什么样的成形工艺质量控制方式，复合材料制造的质量保证部门对工艺过程进行跟踪检验都是必需的。质量保证部门通常负责检验制造过程是否按照预先制定的工艺规范要求进行。下面说明工艺质量检验的各项工作。

(1) 原材料检验

原材料控制经常需要进行如下的检验项目。

1) 验收时确认材料包装上的名称、规格、供应商、批号等信息的正确性，并进行关键性能试验确保质量合格。

2) 定期检查材料的储存条件及包装，避免因储存条件意外变动或包装破损而发生材料变质、损伤、污染及不可辨认等情况。

3) 材料使用前对 1) 中项目进行复检。易变质的材料、预浸料以及胶黏剂等出库时应确认在储存期之内，并在使用寿命之内固化。

4) 核对确认已经使用材料的来源、储存、处理等信息是否已正确记录。

(2) 设备及模具检验

设备正常运转是获得优质稳定复合材料制品的基本保障。在每次使用前必须对热压罐、铺带机、缠绕机等设备进行检测和校准，生产过程中还要对设备的运转情况进行记录并定期检修，确保其正常运转，一旦出现异常，又能迅速发现并进行排除。

保证材料形状的模具（模型）要遵照模具检验/质量鉴定程序，确保在正确使用规范材料、工艺方法及固化曲线时，模具能够生产出符合图样和技术规范要求的部件。此外，应测试由该模具制造的固化材料试件，以确保其符合规定的力学和物理性能。在每次使用之前必须检查模具表面，以确保模具表面清洁，同时没有可能会污染或损伤部件的情况。

(3) 生产环境检验

复合材料生产环境的保障设施检测也需要成为检验规范的一部分。在环境控制区里，通常禁止使用不受控制的喷涂（例如硅污染），防止曝露于灰尘中、触摸污染、烟雾、油蒸气，并不得存在其他可能影响制造过程的微粒或化学物质。为此，应保证铺贴和净化室的空气过滤及增压系统工作正常且应能提供一个略高的正压。

(4) 工艺流程检验

在复合材料部件的铺叠及固化过程中，必须严格控制某些关键的步骤或操作，对这些关键操作的要求应在工艺规范中予以说明并通过加强检验来保证。

1) 检验在洁净模具表面已涂覆脱模剂并已固化。

2) 检查预浸料的铺贴情况，确保层数和方向符合工程图样的要求。

3) 存在夹芯材料时，检查芯子拼装位置是否符合工程图样要求。

4) 时常检查工艺参数的显示和记录是否正确。

5) 文件记录中包含的下列资料需要检查核实：

① 材料供应商、制造日期、批号、卷号和使用寿命的总累积小时；

② 压力、温度、升温速率及保压时间等工艺参数；

③ 热压罐或烘箱装载号；

④ 部件和产品序号。

编写：张佐光（北京航空航天大学）

第6章 纤维增强复合材料失效分析

复合材料是由两种或两种以上的单一材料，用物理的或化学的方法经人工复合而成的一种多相固体材料。复合材料不但能保留其组分材料的主要优点，克服或减少它们的缺点，还能获得组分材料所没有的一些优异性能。复合材料的种类很多，也有各种分类方法。但按增强材料类型，复合材料主要分为三类：颗粒增强复合材料、短纤维增强复合材料、连续纤维增强复合材料。

在颗粒增强复合材料中，基体起主要的承载作用，而细小的增强颗粒由于较硬且均匀分散在基体之中，可以增强基体抵抗位错的能力，从而提高材料的强度和刚度，但增加了复合材料的脆性。这类复合材料在耐磨件、耐高温件上应用较多。尽管在微观结构上，颗粒增强复合材料是不均匀的，但在宏观上，它可认为是均匀各向同性的，所以颗粒增强复合材料失效分析在很大程度上可以借鉴金属材料的失效分析方法。

短纤维增强复合材料由一些短纤维在平面内单向或杂乱分布而增强基体，它在宏观上是各向同性的。这类复合材料的力学性能不如连续纤维增强复合材料高，但因其制造相对方便而且力学性能有一定改善，因而在较多结构上得到应用。短纤维增强复合材料既不同于均匀各向同性材料，又不同于连续纤维增强复合材料，其断裂、损伤、疲劳等微观力学问题是相当复杂的。因此，现有的研究和文献，对短纤维增强复合材料的失效分析几乎没有涉及。

连续纤维增强复合材料，即本篇所指的纤维增强复合材料，它是各向异性的，表现在：各相的物理化学性质差别很大；基体各部分的结晶度、取向度可能不同；纤维的形状和尺寸、在基体中的分布和取向等方面的不均匀。这种复合材料具有高的比强度、比刚度，以及很好的可设计性，在航空航天、汽车、铁道车辆等工业领域得到越来越广泛的应用，特别是在需要轻量化的结构上得到大量应用，已成为使用广泛的工程结构材料。纤维增强复合材料不仅用于简单民用部件，例如网球拍、钓鱼杆等，更重要的是用于一些复杂承力结构，如飞机机翼、导弹壳体等。但是，随着这种应用的增多，特别是在航空航天工程领域，由于生产制造以及使用全过程的复杂性，复合材料结构的损伤与失效将不可避免。它或者出现在产品的研制与生产过程中，或者发生在服役过程中，并且这些零件的失效可能导致结构的完全崩溃。尽管与金属材料相比较，纤维增强复合材料的失效相对较少，但一旦发生失效事故，其损失和影响却越来越大。所以，纤维增强复合材料失效分析受到越来越多的关注。

在这种灾难事件中，失效分析专家希望借助于残骸材质检验、断裂损伤特征分析、利用有关研究资料和理论计算分析等，来诊断并确定纤维增强复合材料的失效特征、失效机理以及它们与失效原因的关系，从而反馈有价值的信息并帮助确保复合材料在服役中的结构完整性。

然而，纤维增强复合材料的失效不像金属的断裂那样，即金属在静态和循环载荷下断裂大多是由单个裂纹或几个裂纹的形核和扩展，其失效模式较为单一，而纤维增强复合材料的失效或断裂是由于多种失效（如基体开裂、界面脱粘、纤维断裂及分层）的起始以及它们之间的相互作用，并且依赖于很多参数，如纤维与树脂的性能、叠层顺序、固化过程、环境、温度以及使用条件等。总之，与金属相比，纤维增强复合材料具有更为复杂的失效模式。

正是由于纤维增强复合材料损伤和失效的多样性和复杂性，失效分析工作者在面对纤维增强复合材料及其结构的失效时，常常感到难以下手和知识不足。美国空军（US Air Force）和英国皇家航空研究院（UK Royal Aircraft Establishment）就曾列专题研究纤维增强复合材料的失效机制和断口特征，以便于纤维增强复合材料构件的失效分析，并取得了一些进展。除了特定为断裂损伤特征分析而做的研究外，在复合材料文献中还有大量的为研究失效机制而得到的关于断口特征的信息，这些研究极大地丰富了失效分析所需的信息。尽管如此，由于它不是基于失效分析目的，纤维增强复合材料的失效分析总体上仍然还处于起步阶段。

借助于金属材料失效分析的成熟方法，基于对纤维增强复合材料特点的考虑，本章介绍纤维增强复合材料失效分析的相关基础知识和基本方法。需要注意的是，由于纤维增强复合材料失效分析还仅仅是起步，本章肯定存在一些不足，希望能起到抛砖引玉的作用。

1 复合材料的缺陷与损伤

如同金属材料可能存在材质冶金缺陷以及在使用过程中出现裂纹萌生和发展一样，纤维增强复合材料也可能存在制造缺陷以及使用损伤，然而，复合材料的缺陷和损伤表现出很大的不同。

纤维增强复合材料由按一定角度铺设的直径 3 ~ 30 μm 的纤维以及周围支撑的树脂基体组成。纤维增强复合材料在制备过程中由于各种原因，如环境中的杂质、工艺实施不完善等因素，可能会产生一些缺陷，影响复合材料的可靠性。这些缺陷对性能有着不同的影响，但总体上是使性能降低。因此，检查失效件的制造质量是失效分析的一项重要内容，而了解和掌握纤维增强复合材料的缺陷种类、缺陷特征、缺陷产生原因等方面的知识，是进行纤维增强复合材料失效分析的必要基础。

纤维增强复合材料的主要缺陷（图 15.6-1 为孔隙缺陷）种类在本篇第 4 章已有描述。

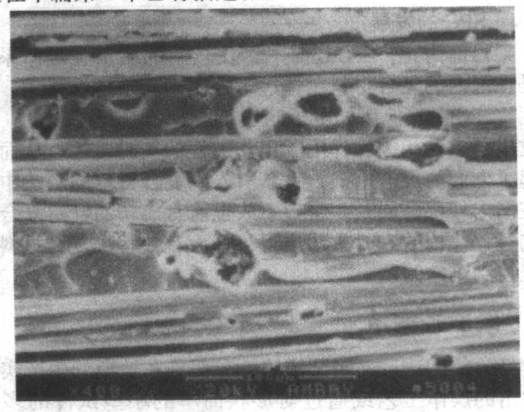


图 15.6-1 纤维增强复合材料断面上显示孔隙缺陷

纤维增强复合材料在使用过程中，由于载荷、环境的作用，也可能出现损伤甚至断裂。复合材料损伤的产生、扩展和累积会加剧材料的环境与应力腐蚀，加速材料的老化，造成材料的耐湿热性能严重下降，强度和刚度的急剧损失，大大降低材料的使用寿命。损伤主要有四种：基体开裂、界面脱粘、纤维断裂、分层。

1）基体开裂　是指复合材料铺层中的基体材料，即树

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

脂材料发生开裂，主要是基体中局部应力过大或者基体老化的结果。复合材料层合板在受载时的最初损伤形式大都为基体开裂，并造成横向裂纹群。一定密度的横向裂纹会引起复合材料刚度退化。

2）界面脱粘　指发生在纤维/树脂交界面处的分离。复合材料界面是整体中最薄弱环节，其性能的变化对材料整体有至关重要的影响。界面脱粘一般是切应力作用的结果。

3）纤维断裂　指复合材料中的纤维出现的分断现象，往往是由于沿纤维方向的拉伸应力集中所致，但纤维受压缩屈曲、剪切同样会引起纤维断裂。

4）分层　是指复合材料层合板在层与层之间界面上发生的平面裂纹，有内部分层（起始于层内自由边界）和边缘分层（起始于层合板的自由边）之分。分层不仅使层合板丧失层合板的整体作用，还严重影响它的强度和刚度，是复合材料结构总体破坏的先导。分层常发生在存在自由边界效应的区域，如层合板的自由边界、孔边、缺口边、铺层剪断处、内部缺陷和冲击损伤分层区的边界。复合材料分层破坏产生的外因是层间应力的存在，复合材料层间强度很低是分层破坏的内因。

2　缺陷与损伤的检查技术

对失效的复合材料结构的缺陷与损伤进行检查，是复合材料失效分析的重要内容之一。纤维增强复合材料的物理性能和化学性能与金属材料有很大差别，如一般不反光、不导电或导电性差，对温度、有机溶剂敏感等，而且在一般情况下，纤维增强树脂基复合材料以层合结构出现，其损伤与断裂面极为粗糙和纷杂，因此在进行缺陷与损伤断裂的分析时需要对诸如采用的光源及照明方法等加以选择，并在微观分析时在不破坏样品真实信息的情况下需要对分析样品作一些特殊的处理。

与金属材料相比，纤维增强复合材料缺陷与损伤断裂的检查与观察方法有自己的特点，特别是在无损检测、材质检验和断口观察分析方面。

2.1　无损检测

纤维增强复合材料失效分析既要使用无损检测技术，又要使用破坏性检测技术。而且，在使用破坏性检测方法之前，往往要依靠无损检测来确定切割解剖的部位。无损检测技术很多，但最常用的是超声波检测法和 X 射线检测法。复合材料无损检测方法的适用范围和优缺点见表 15.6-1。

表 15.6-1　复合材料的无损检测技术

方法	适用范围	优点	缺点
目视法	表面裂纹与损伤	快速、简便、低成本	人为因素太大
渗透法	表面贯穿裂纹与分层	简便、可靠、快速	检测前必须清洁工件，渗透油、显形液有污染
超声波法	内部缺陷（疏松、分层、夹杂、孔隙、裂纹）检测、厚度测量，材料性能表征	快速、可靠、灵敏度高、精确度高、便携、可精确确定缺陷的位置和分布	操作者必须经过专门培训，需使用耦合剂，不同缺陷要使用不同的探头
X 射线法	表面微裂纹、孔隙、夹杂（特别是金属夹杂）、贫胶、纤维断裂等	灵敏度高，可提供图像，进行灵活的实时检测，可检测整体结构	射线对人体有害，操作者必须经过专门培训，需要图像处理设备

续表 15.6-1

方法	适用范围	优点	缺点
声发射法	载荷试验过程中的裂纹产生与扩展	只需要接收传感器	裂纹产生的信号与噪声很难区分
热成像法	厚度较薄复合材料的缺陷检测	提供全场图像	要求工件表层有较好的热吸收率
声波法	较大的物理缺陷如脱胶、分层、裂纹孔隙等	操作简单、直观，可自动化显示，不需前处理	仅适于较大缺陷的检测

1）超声波检测法　超声波检测法是最早和常用于纤维复合材料无损检测的方法之一。它利用复合材料本身以及缺陷或损伤对超声波传播的不同声学性质，检测复合材料内部和表面的缺陷。适用于检测孔隙、分层、基体裂纹、纤维折断、脱粘、贫胶、夹杂等缺陷。根据测定方法的不同，超声波检测方法又可分为六种：超声波脉冲反射法、超声波脉冲透射法、超声共振动法、超声多次反射法、超声相位分析法、超声声谱分析法。

2）X 射线检测法　X 射线检测法，特别是渗透着色增强 X 射线照相法，是复合材料无损检测的常用方法。它是根据复合材料表面和内部的不同结构与形状对 X 射线的吸收系数不同而达到检测缺陷与损伤。该法可用来检测孔隙、浅分层、纤维折断、界面失效、表面裂纹、夹杂物、疏松、基体断裂、纤维或树脂集聚等缺陷。

在无损检测过程中，无论是超声波法还是 X 射线法，都要用到液体或渗透剂来达到增强缺陷或损伤显现的效果。这些液体实际上对断口是一种污染，在对其进行表面化学成分分析时（如采用 X 射线波谱仪），要注意将这些液体成分剔除或者密封保护断口关键区域免受这些液体的污染。所以，进行无损检测时要求对可能发生的失效模式有一定预见性。

2.2　材质检验

材质检验属于破坏性检测方法。纤维增强复合材料独具特色的材质检验方法主要有：剖面法、揭层法、热动分析法等。

1）剖面法　剖面法可用来检测内部缺陷和损伤，包括气孔数量和大小、纤维含量和混杂均匀性、纤维铺层方向、分层等。剖面法是指通过切下围绕缺陷或损伤的周围区域，然后剖开并抛光切片作金相，依据树脂、纤维的明显界线或者对有机溶剂的溶解程度不同，从而在金相显微镜上观察分析的方法。初始切割的区域选择由超声波确定。进行切片之前，切下的区域镶封在透明环氧树脂中切割截面以减少切片和抛光过程中可能的二次损伤。

采用剖面法可以很好地检查铺层角度。对截面进行简单的绒布抛光，一般不用侵蚀就能进行观察，因为对大多数纤维和基体来说，它们之间的光学性质存在很大差别。玻璃纤维是个例外，不通过腐蚀难以看清纤维的分布和形态。这时，用氢氟酸稀释液侵蚀可使玻璃纤维突显出来。层与层之间可通过它们之间存在的富胶区来加以区分；纤维方向可通过纤维表现出的轮廓（圆形、椭圆、针状等）来加以判断。

2）揭层法　揭层法主要用来检查内部各层损伤情况。揭层法是指逐步分离各单层并对分离层面进行检查的分析方法。揭层技术有很多种型式。对于用目视方法即可以检查到损伤的层合板，可采用氯化金或氯化铜溶液渗透的方法，使溶液完全渗入内部的损伤区域后，将其烘干，这时，分层损

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

伤区即留下明显的标记，然后用酸蚀法或加热聚合物基体使之分解的方法去除基体，再用镊子或薄刀片小心地分离各单层。有些研究人员则认为没必要热分解基体，只需简单地用剃须刀片剥离各层即可。这种方法对脆性基体复合材料来说是很有效的，但是有证据表明它并不适用于韧性基体材料。

揭层技术的优点之一是，可用 SEM 观察分离的各层，从而了解细节损伤特征如梳排状花样、断裂纤维等。当然，必须把原始损伤与揭层产生的二次损伤区分开来。

3) 热动分析技术　复合材料基体都是有机物，因而不能像金属那样用硬度法来评估其性能。为了检查基体是否固化完全，使用热动分析仪是很好的方法。我们知道，复合材料在固化过程中是通过测量玻璃化转变温度 T_g 和反应余热 ΔH，并与已知标准值相比较，来保证复合材料得到完全固化。如果失效的复合材料固化不完全，可以通过继续固化并测量残余反应余热 ΔH 来判断。

2.3　断口观察分析

1) 低倍观察技术　低倍观察主要是观察断口表面结构的粗糙度，裂纹起始、扩展及最终断裂区的区域特征，包括结构特征、区域大小、相对位置等，以获得一个整体概念。

对于玻璃纤维/环氧树脂复合材料这类材料，它具有一定的透光性质，因而常用透射光照明。由于结构部分对透光量的多少不同而形成明暗对比，显示种种特征图像。

对宏观透明材料和非透明材料断口表面结构显示都适用的方法是采用斜光照明（分半斜光照明和全斜光照明）。当光线以一定的倾角（而不是垂直）投射到具有一定粗糙度的断口表面上时，粗糙的断口特征会将投射光线以漫射的方式进入物镜成像，使影像清晰。

2) 扫描电镜（SEM）显示技术　在试样制备过程中，试样大小应符合一定尺寸，保证能放入扫描电镜的样品室以及合适的低倍数；为保证导电性和显示效果，在试样的观察表面要镀上一层均匀的导电膜。当然，随着低真空新型 SEM 的应用，镀膜可能显得并不必需。

镀膜的方法有两种，一是利用透射电镜制备复型的真空喷涂仪，二是利用离子溅射仪。真空镀膜的材料常用的是金，因为金具有很多优点：熔点低、易蒸发；与真空喷涂仪中的钨丝加热器不发生任何作用；金的二次电子发射系数大；金的化学稳定性好，镀膜后的试样可长期保存。另一种镀膜材料是 Au－Pd 合金，当观察试样细微结构时，其图像质量优于 Au 膜，因为 Au 的镀膜厚度超过 10 nm 时，会形成数十纳米尺寸的粒状结构，这种粒状结构会影响图像的质量，而 Au－Pd 合金的粒状结构尺寸很小，约 0.3 nm，因此可提高图像的分辨率。

镀膜的厚度，从图像真实性出发，应尽量薄一些，但对于非金属材料，镀膜太薄了会造成观察时因电荷积累而产生放电现象，对于导电性差的碳纤维材料一般控制在 40～80 nm。对于玻璃纤维、树脂等绝缘材料则一般厚度为 80 nm 左右。利用离子溅射仪镀膜时，可根据仪器给出的等离子流强度、电压等条件，可计算出镀膜时间来控制膜的厚度。利用透射电镜制备碳复型的喷涂仪镀膜时，可在喷镀时放入一白纸，若白纸颜色呈蓝紫色，则膜太薄；白纸颜色刚呈金黄色时膜厚度适中。表 15.6-2 给出了参考的喷涂金参数及观察电压。

表 15.6-2　断口表面喷金参数和观察电压

喷涂材料	真空度 /Pa	投影角 /(°)	喷涂时间 /s	镀层厚度 /μm	观察电压 /kV
Au	1.3×10^{-6}	30～40	5～10	0.5～0.8	5～15

采用扫描电镜观察复合材料断口常用二次电子图像。一般情况下，在几百～几千倍范围内，普通扫描电镜已能满足，若需观察断口上的细微特征，为了提高图像的分辨率，一方面对试样镀膜薄一些，另一方面采用低束流下观察，但普通扫描电镜在低束流下会产生信噪比下降，出现背底干扰图像。为克服这一缺点，可用带有 LaBb 电子枪的扫描电镜来观察。目前有一适合于非金属试样观察用的低压扫描电镜，它采用场发射电子枪来提高亮度，当它的电压降到 1 kV 时，对一些未经镀膜的非导体样品有很少的充电效应，对表面敏感，边缘效应明显。

复合材料断口表面结构细节显示不需要在太高的分辨率下进行，同时为了防止断口表面烧伤，应当适当控制观察电压，在观察某一部位时也不宜于停留时间过长。

扫描电镜的附件 X 射线能谱仪在复合材料分析中也很有用。利用 EDS 可分析复合材料断口上一些感兴趣部位的化学成分。前已述及，非金属材料易于受到污染，因此在应用能谱仪作微区成分分析时，对所获结果应认真加以分析。

与金属材料的失效分析一样，SEM 同样是纤维增强复合材料失效分析的主要设备。

3) TEM 显示技术　透射电镜断口分析必须制备复型，这在金属材料断口分析中应用较多。而对于纤维增强复合材料断口，由于断口极粗糙，制备复型极为困难，一般不宜采用。对于某些较平坦的断口则可制取复型，制备的方法也有一次复型和二次复型。常用的为二次复型，特别注意的是这种方法只适用于基体不溶于丙酮的复合材料断口，如基体材料溶于丙酮，则可采用一次复型法。

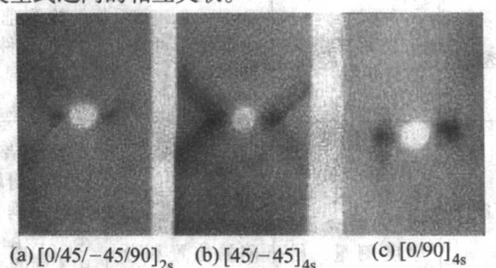
由于复合材料溶于有机溶剂，因而不能沿用金属材料复型的方法。纤维增强复合材料断口复型制备方法及基本程序为：

1) 用 1% 的丙烯酸水溶液软化乙酸纤维薄片；
2) 将软化的薄片紧压在断口表面上，自然干燥后揭下；
3) 用金属 Cr 对复型投影，并喷碳；
4) 用 50～70℃水溶液溶解复型；
5) 取留下的碳复型进行观察。

复合材料断口的复型法虽然很麻烦，且成功率低，但由于 TEM 的分辨率高，可得到高倍下清晰的图像，对失效分析与研究的深入是很有价值的。

3　宏观断裂失效的基本模式

纤维增强复合材料作为层合非均匀结构，其失效模式要比均匀各向同性材料复杂得多。断裂失效模式既依赖于载荷方向，又决定于纤维方向。图 15.6-2 显示在拉伸载荷下不同纤维铺层方向对层合板的宏观断裂模式有很大影响。轧制金属在断裂过程中受载荷方向和流线的支配，从这方面来说，复合材料断裂失效与轧制金属断裂失效有相似地方。与金属一样，复合材料的宏观断裂失效模式可以提供失效模式与断裂型式之间的相互关联。



(a) $[0/45/-45/90]_{2s}$　(b) $[45/-45]_{4s}$　(c) $[0/90]_{4s}$

图 15.6-2　玻璃纤维/环氧树脂拉伸下的断裂失效模式

纤维增强树脂基复合材料的宏观断裂失效模式可以分为三类：层内断裂（intralaminarfracture）、层间断裂（interlami - nar fracture）和穿层断裂（translaminar fracture）（图 15.6-3）。

在实际中，这三种断裂模式是相互关联的，哪种基本模式的失效首先发生，这与层合板的铺层结构和方向、初始缺陷的状况以及加载方式有关。因此，对于一定的层合板，在铺层结构和方向、初始缺陷的状况等正常情况下，宏观断裂失效模式的主导性反映了宏观受力方向。

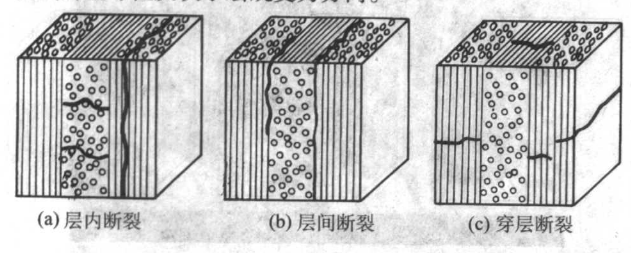


图 15.6-3　层压板宏观断裂失效三种基本模式

1）层内断裂和层间断裂　层内断裂发生于层内，实际上是由基体控制的断裂。层间断裂是各层之间的分层断裂，类似于金属中的沿晶断裂，由纤维/基体界面分离控制。两者的断裂面均平行于纤维，几乎可以在任何受力型式下产生。由于复合材料大多数使用的基体均为热固性聚合物，因此，层内断裂和层间断裂表现为脆性断裂行为，在断面上很难看到材料的变形。

与金属的脆性断裂花样类似，层内和层间断裂的断面特征常呈现河流花样，是不同平面裂纹扩展然后汇聚的结果。由此我们知道，通过河流花样的流向特征，可以确定局部的裂纹扩展方向。复合材料层内和层间断裂断面特征又存在与金属完全不同的特殊性，这就是梳排状花样（图 15.6-4）。它是由于纤维/基体之间基体受面内剪切的结果。

2）穿层断裂　穿层断裂是由纤维控制的横向断裂，类似于金属中的穿晶断裂（图 15.6-5），主要为纤维断裂，常常伴随其他形式的损伤，如基体开裂、界面脱粘等。

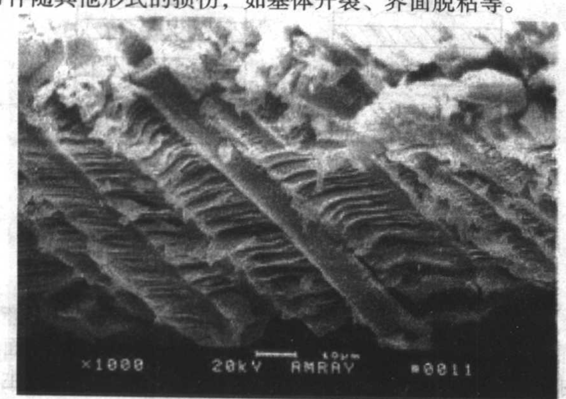


图 15.6-4　典型梳排状花样

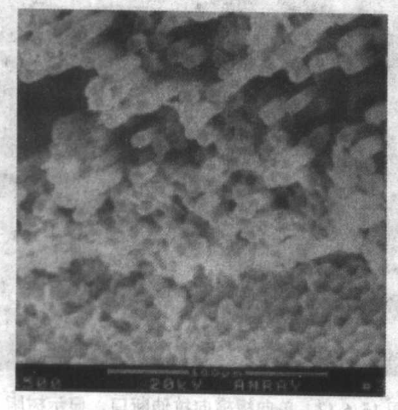


图 15.6-5　典型穿层断裂

4　单向层压板的失效

通常认为纤维主要承受载荷而基体则起支撑纤维的作用。失效分析工作者所遇到的损伤特征一般是最终失效导致的，并且大多数工程上使用的复合材料都是多向铺层结构。然而，要想彻底了解断口特征，首先应对单向板有系统的研究。

4.1　纵向拉伸

在纵向拉伸下，随着载荷的增加，单向板首先在最薄弱的横截面内出现少量纤维断裂。每根纤维的断裂，都将引起载荷的转移，即载荷通过基体传递到临近纤维。尔后，由于载荷的持续增加，引起更多的纤维断裂。当某个静截面承载能力减少到低于施加载荷时，发生最终失效。尽管失效会出现一些孤立的在树脂或界面且平行于纤维的剪切破坏，拉伸失效模式还是可以归结为三种，如图 15.6-6 所示，即脆性破坏、带纤维拔出的脆性破坏和无规则破坏。

由纤维断裂引起的裂纹在随后的加载过程中会扩展到基体中去，其路径主要依赖于基体和界面的性能。如果基体与纤维之间的粘接强度高，那么裂纹沿垂直于载荷的方向在基体中扩展，表现为相当光滑的断面，如图 15.6-6a 所示。相反，裂纹则主要沿界面扩展，表现为在一些薄弱界面纤维与基体界面剥离和断裂纤维从基体中拔出，如图 15.6-6b 所示。中间状态则为无规则破坏，如图 15.6-6c 所示。

单向层合板的拉伸失效表面具有两个主要特点：大量的纤维拔出和断裂纤维末端的断裂痕迹（见图 15.6-7）。在相同应力下，随着试验温度和/或湿度的增加，基体剪切强度降低，“拔出”长度增加，纤维变得异常干净且不粘带树脂。

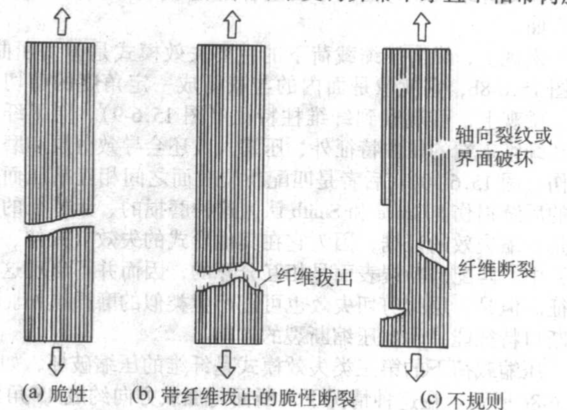


图 15.6-6　纵向拉伸失效模式

图 15.6-7　带纤维拔出的脆性断裂

在高倍扫描电镜（SEM）下进行检查，纤维末端常常会发现一个断裂起始位置和由此处发射出的棱线，这些棱线指

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

示出了那个特定纤维的失效方向。但是，Miller 和 Wingert 得出的结论为：不能依据单个纤维的失效方向来推测全局的裂纹扩展方向。他们指出："试样断裂是一系列几乎独立的微结构断裂事件的积累总和。因而在以孤立的微结构细节来对全局断裂过程进行外推时必须极其谨慎。"

Purslow、Smith 和 Grove 则得出了相反的结论。Purslow 绘出了单个纤维丝的依次失效，并且注意到对一定的纤维，通常是相互接触的纤维，裂纹扩展的方向可由纤维到纤维之间的扩展来确定。结合这个纤维断裂的顺序图和相邻树脂基体的断裂痕迹，Purslow 确定了断裂源和断面上小区域（一般为纤维束）的扩展方向。很多情况下，扩展方向并不相互符合，这意味着这些区域的失效发生在最终失效之前或者是由后续的失效损伤所导致的。但是，通过绘制一个大的断裂区域，Purslow 推出了最终失效的裂纹扩展全局方向。

Bailey 和 Bader 证实：在一种应力条件下，裸露纤维干净，表明为界面失效；但在另一种应力条件下，相同材料相同环境下的裸露纤维却覆盖着树脂基体。因此，仅仅通过断裂表面上裸露纤维的 SEM 图像来判断纤维和基体之间的结合强度是不明智的。同样，企图依据裸露纤维上的基体与干净区面积比率来估算结合强度也是错误的。

4.2　纵向压缩

由于基体和界面与纤维相比相对较弱，因而单向层压板在压缩载荷作用下可沿纤维方向在基体内或界面上产生断裂，如图 15.6-8a。这是因为基体和纤维的泊松比存在差异导致横向拉伸应力的结果。如果纤维产生屈曲，界面可剪切破坏并导致最终失效。但是，如果基体韧性较好且界面强度较高，则纤维可以弯曲而不发生基体破坏，最终的失效形式是弯曲。

宏观上，纵向压缩载荷下的主要失效模式是剪切屈曲，见图 15.6-8b，它就像是面内的与载荷成一定角度的剪切破坏。微观上，可观察到纤维柱特征（图 15.6-9）。除了纤维柱和纤维末端的屈曲特征外，压缩失效还会导致分层和磨损损伤（图 15.6-10）。后者是匹配断裂表面之间相互挤压而形成的后续损伤。Grove 和 Smith 认为这种磨损的、无特征的损伤是压缩失效的证据，因为它在其他形式的失效（拉伸、分层）中，匹配的断裂表面是相互分开的，因而并不出现这种特征。但是，层间剪切失效也可能产生类似的磨损损伤。没有断口特征能指示出压缩断裂的方向。

压缩载荷下的第三类失效模式是纤维的压缩破坏，如图 15.6-8c 所示。在这种情况下，断面与加载方向约成 45°角。

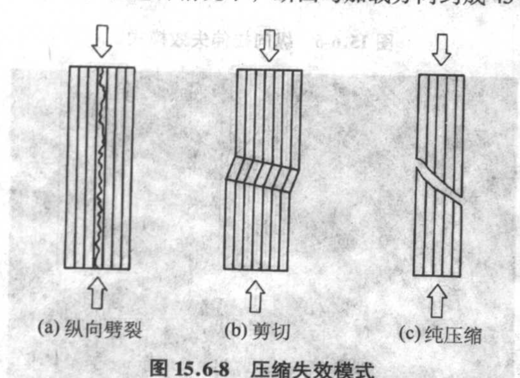


图 15.6-8　压缩失效模式

4.3　横向拉伸

横向拉伸下，复合材料失效不发生纤维破坏是可能的，即"基体模式"失效。图 15.6-11 示出了横向拉伸下的失效模式。

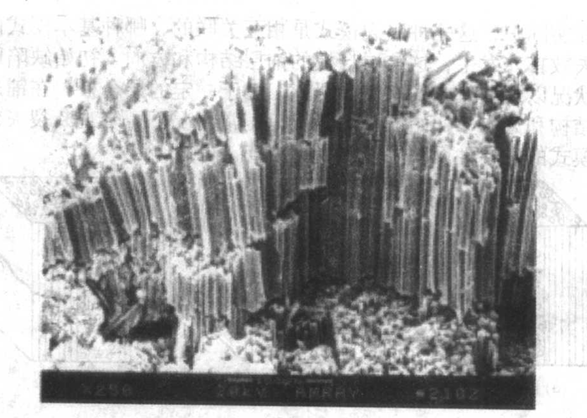


图 15.6-9　T300/3261 复压材料层压板压缩失效下的纤维柱特征

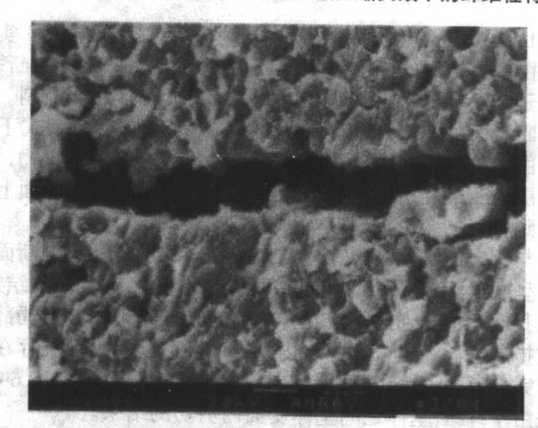


图 15.6-10　T300/3261 复压材料层压板压缩失效下的磨损与分层

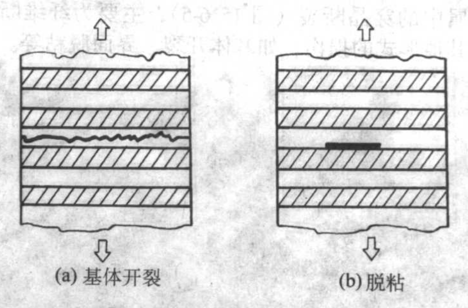


图 15.6-11　横向拉伸失效模式

当横向拉伸载荷作用于单向板，在基体内和界面上产生高的应力集中。因此，主要失效模式为基体内和/或界面上的拉伸开裂，有时极少数纤维由于局部横向强度低而发生断裂（图 15.6-12）。开裂方向平行于纤维增强方向。

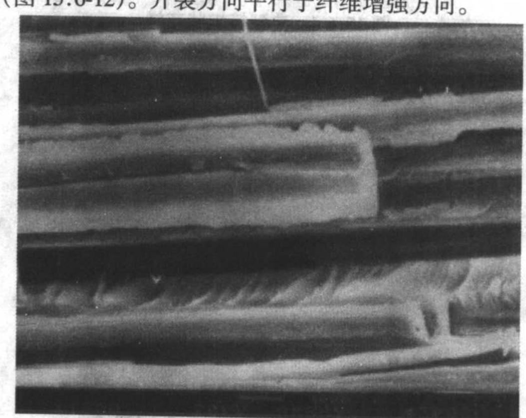


图 15.6-12　单向板横向拉伸断口，显示树脂上的河流花样及少量纤维断裂

在这种情况下，基体开裂面上呈现出典型脆性解理特性，有明显的河流花样（图 15.6-12）。就像在金属材料中出现的一样，河流花样是众多细小断裂面随裂纹扩展而汇合，形成断裂棱线，表现出河流状的花样。同样，河流花样的走向指示着裂纹扩展的方向，但应当注意的是，树脂基体中河流花样仅指示局部的裂纹扩展方向。

4.4 横向压缩

失效可能沿着平行于纤维轴的基体界面出现剪切破坏，就有点类似于均质材料的压缩破坏，如图 15.6-13 所示。

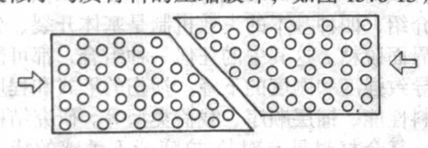


图 15.6-13 横向压缩下的失效模式

4.5 面内剪切

单向板的面内剪切破坏一般发生在平行于纤维的树脂和纤维/树脂界面，而且，界面的完整性对剪切强度是一个重要因素。图 15.6-14 示出了面内剪切失效模式，图 15.6-14 给出了典型面内剪切断口特征。

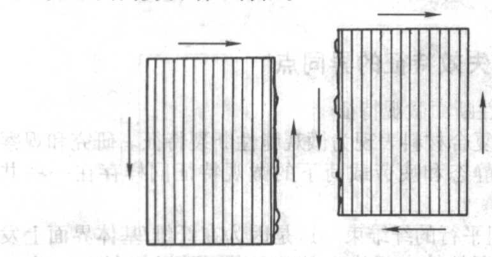


图 15.6-14 剪切载荷下的失效模式

5 多向层压板的失效

纤维增强复合材料层合板的失效是由于损伤的积累而导致的。与材料、层合板叠合顺序以及环境相关，失效是一个复杂和相互作用的分离的损伤模式的集合。前面介绍了不少损伤模式，主要的有横向、纵向裂纹的形成，还有倾向于在试样自由边缘起始的分层。但是，最终的复合材料层合板失效在本质上是与纤维断裂有关。因此，多向层合板的最终失效可以归结为单层的失效和/或层与层之间的分离（分层）。

5.1 单层的拉伸失效

层压板中包括不同纤维方向的铺层。在单一载荷拉伸下，损伤积累的一般顺序是 90°层的横向（层内）裂纹的形成。在横向开裂的开始阶段，可以观察到非线性变形，这在应力 - 应变曲线中已知为“弯折”。弯折的形成是由于这样一个事实，开裂层在裂纹附近经历了应力松弛，而在那个区域受限制的铺层承担增加的应力。当使用韧性树脂系时，横向裂纹的发展将会延迟。但是，不仅基体的延性，而且基体与纤维的结合质量也会影响横向裂纹的形成。横向裂纹的形成具有以下特点：当承受的载荷增大时，横向裂纹在与之垂直方向上的密度逐渐增加，并最终达到饱和裂纹密度状态（CDS）。

5.2 单层的压缩失效

复合材料层压板在压缩载荷下的失效模式有一些不同于拉伸载荷下的失效模式。压缩下的主要损伤模式首先是 0°层纤维的屈曲，然后是分层和子层的依次屈曲。试验研究结果表明，剪切挠曲是一种可能的失效模式。剪切挠曲是层合板中主要承力纤维的弯折失效。它可由一带屈曲的断裂纤维来表征。这些纤维同时经历了剪切和压缩变形。

一般认为，在纯单向压缩失效观察到的“弯折带”失效机制仍然可用。但是，纯单向试验中包含较少的约束，而在一个多向层合板中由于其他层的支撑，压缩失效程度将有所限制。

5.3 层的剪切失效

这种失效模式可以在 ±45°层合板的纯纵向拉伸中很好地观察到。作用于每层的载荷几乎为纯剪切，等于施加应力的一半。检查表明，平行于和相交于纤维的剪切失效均存在。失效试样表现出一定程度的分层。

5.4 分层

分层会引起层压板强度和刚度的变化，通常这种变化呈下降趋势，当分层达到一定程度时，将导致实际使用性能的丧失。作为分析，需要知道在什么载荷水平下会发生分层。

层间的裂纹扩展（即：分层）是复合材料损伤中最常见的。层间富含树脂，因而其开裂的断裂能比穿过纤维的层外开裂的断裂能要低几个数量级。

已经出版了大量的复合材料层间断裂的研究报告，其中很多包含有断口特征。分层表面的“梳排状花样”（hackle markings）是层间断裂的主要断裂特征之一，如图 15.6-15 所示。这种梳排状花样，有人称之为“堆积片层”（stacked lamellae）或“撕裂痕”（lacerations），见于纤维之间的基体中，就有点像层片的规则堆积。

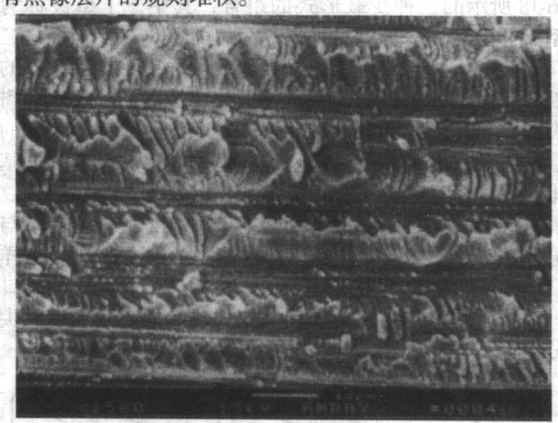


图 15.6-15 梳排状花样

关于梳排状花样的形成，一种观点认为在纤维之间基体中形成并垂直于最大主应力方向的脆性基体微裂纹是造成这种特征的原因，如图 15.6-15 所示。梳排状花样的细节依赖于失效时局部和全局的应力状态，但梳排状层片的倾斜方向可指示可能的裂纹扩展方向。图 15.6-16 显示的花样特征比较符合这种机理。

另一种观点则认为，根据观察到的起源于纤维/基体边界的河流花样证据，梳排的形成起源于纤维/基体界面，而且，层片本身就像是经历了某种塑性剪切变形和脆性断裂，梳排状花样并不一定在纤维之间基体的脆性断裂中出现，而是起始于纤维/基体边界上剪切屈服的次效应（图 15.6-17）。图 15.6-17 显示的花样特征则更支持基体剪切失效机理。

这两种机理对片层的（梳排状）特征的解释最根本差别是，微裂纹起始于纤维—基体边界而不是纤维之间区域，以及梳排状花样的形成更基本的是基体剪切失效而不是脆性断裂。

一般认为，除非在特殊情况下，不能通过梳排状花样的

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

排列来确定裂纹扩展方向。但是，Hibbs 和 Bradley 建议，那些层片上的河流花样细节可以提示局部裂纹扩展方向。

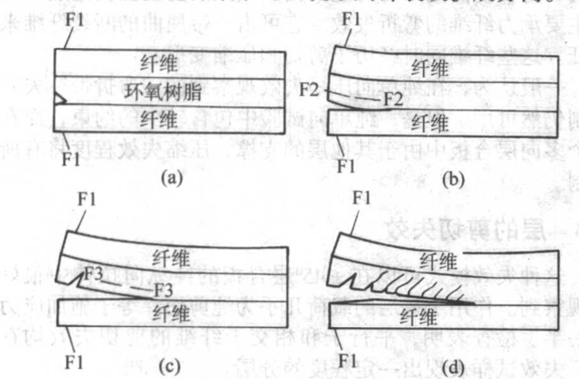


图 15.6-16　梳排状花样形成机制：脆性基体微裂

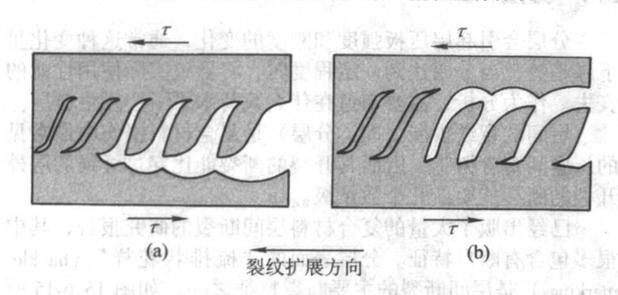


图 15.6-17　梳排状花样形成机制：基体剪切失效

根据断裂力学理论，层间裂纹的形成可归结为如图15.6-18所示的三种受载形式的组合，其中，Ⅰ型被称为张开型、Ⅱ型称为滑剪型、Ⅲ型称为扭剪型。对层合板这三种断口进行的大量扫描电镜分析工作表明，单一扩展型式的分层断口具有明显的特征图像，Ⅰ型分层扩展断口表现为树脂断裂或树脂与纤维界面的破坏，基本上没有梳排状花样的基体层片出现；Ⅱ型分层断口呈现典型的极为具有规律的基体梳排状花样特征，梳排状花样的层片倾斜方向与层间裂纹的扩展方向相一致，表明层间为剪切破坏；Ⅲ型分层断口与Ⅱ型分层断口有些相似，也具有规律性的基体梳排状花样特征，但其梳排状花样的层片的结构形状与Ⅱ型分层断口不同，梳排状花样的层片沿层间裂纹扩展的方向前倾后其尖角部分向后扭曲，指示了典型的扭剪特征。

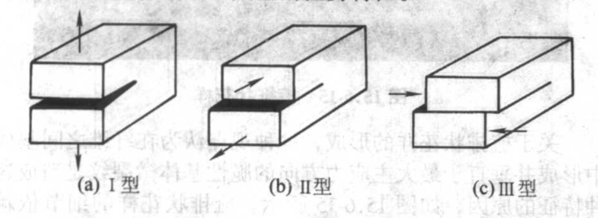


图 15.6-18　层合板分层裂纹的三种基本受载模型

6　静态与循环载荷下的异同点

由于纤维增强复合材料强度和刚度的各向异性，其在静态和循环载荷下表现出复杂的失效机制。失效分析工作者在遇到复合材料失效件常常首先要分析失效件是疲劳断裂还是过载断裂，这有助于判断失效件是肇事件或者是受害件以及帮助确定重点的检查和观察部位。了解和掌握纤维增强复合材料在静态与循环载荷下失效的异同点，显得非常重要。

在承受面内载荷的多向层合板中，失效总是依次发生，从最薄弱层到最强层。尽管可以依赖宏观失效特征来判断载荷方向，但想要依据宏观失效特征做出载荷型式（静态或疲劳）的判断是困难的。所以，载荷型式的推断依赖于微观失效特征。一般地，失效特征在微观上可分为两种形式，即脆性和延性。

6.1　宏观失效特征的相似性

金属材料一般具有较好的延性，其在静态和疲劳载荷作用下的失效在宏观特征就能体现出差别。但对于纤维增强复合材料则不同，由于它内部的高度不均匀性以及力学性能的高离散度（约10%或略高，金属材料约为3%～8%），其在静态和疲劳载荷下失效的宏观特征基本上是相似的。

前已介绍，四种基本的失效机制是基体开裂、分层、纤维断裂和界面脱粘。这其中的任何一种组合，都可能促使损伤发生并导致强度和刚度的下降。损伤的形式和程度很大地依赖于材料性能、铺层顺序、载荷类型等。研究结构和使用经验表明，复合材料具有对拉-拉疲劳不敏感的特点，但对拉-压疲劳和压-压疲劳敏感。疲劳和静态载荷下的损伤发展在宏观上是类似的，即损伤和裂纹的萌生、扩展以及层板结构的失稳破坏。只是在疲劳载荷下，损伤有随循环次数的增加而增加的明显过程。这种相似性，可能是由于复合材料具有高疲劳强度，即通常可达到拉伸强度的70%。

因此，同样的载荷类型，例如拉伸，无论是静态的还是循环的，在纤维增强复合材料损伤失效的宏观特征上很难体现出差别。

6.2　微观失效特征的异同点

(1) 脆性断面微观特征

大多数复合材料表现为微观脆性断裂特征。研究和观察分析表明，静态和疲劳载荷下的微观特征同样存在一些共同性：

1) 一组平行的纤维束　这是因为在纤维/基体界面上发生脱粘。根据粘接在纤维上的碎基体的多少，结合应力分析，可以推断界面的质量情况。在应力和其他情况相同下，碎基体越多，界面强度越高。

2) 二次裂纹　很多二次裂纹位于基体中或纤维/基体界面上。如果界面上存在较多的二次裂纹，则表明界面强度较弱。

3) 断裂的纤维　当一根纤维断裂时，纤维有可能从基体中拔出并在基体中留下一个孔洞。如果界面较弱，那么拔出的纤维留在基体上的孔洞都比较光滑。

但是，在循环载荷下，除能观察到上述特点外，还可观察到如下特征：

1) 大量的微裂纹。呈龟裂状，存在于界面和基体中；

2) 大量的分层裂纹。可用断口金相观察到。

(2) 延性断面微观特征

随着韧性树脂的发展，纤维增强复合材料韧性断裂也会增多。

静态载荷下延性断裂的主要特点是微观变形特征，如撕裂棱线，层间撕裂等。而在循环载荷下，基体中可观察到疲劳条带。

7　失效分析要点

尽管损伤机制和损伤累积是近年来研究的主题，但在文献中很难发现为失效分析而做的研究，特别是案例分析。前面的讨论证明通过分析损伤特征来确定失效原因和失效模式是非常复杂的，也许这是一个棘手的问题。但是，尽管层合板的失效是复杂的，通过分析损伤特征和断裂表面，失效分析还是可以揭示断裂特征和相关的影响因素，显示材料缺陷，并且帮助判断失效原因。

由于在微观上来说，不同载荷下的失效模式相对来说是

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

类似的，因此，复合材料的失效分析更应着重于宏观分析和综合分析。

7.1　分析思路与方法

复合材料的失效分析在分析思路方面，笔者认为与金属材料的失效分析是一致的，读者可参考相关文献。粗略地说，就是要掌握复合材料构件服役过程的有关记录，进行无损探伤确定损伤位置和大小，验证材料性能，断口观察和分析断裂起源和断裂模式，确定失效原因，等等。很多情况下，进行失效的应力和断裂力学评估对于确定失效原因也是必需的。

在分析方法方面，大原则也是一致的，即理论与试验相结合，损伤的宏观、微观特征分析相结合，着重进行综合分析。很多金属的失效分析方法仍可用于复合材料的失效分析，例如痕迹分析方法。但是，在分析方法的细节方面，应关注树脂基复合材料的多相、非金属、铺层结构等特点带来的特殊性，从而采用合适的分析方法。例如，由于层合结构以及化学性质带来的特点，在无损探伤、材质检查、断裂观察等方面有所不同。

宏观分析方法是用肉眼和体视显微镜来确定损伤的大小和分布，以及失效模式。微观分析方法是利用电子显微镜，特别是扫描电镜来观察分析断裂表面，从而印证宏观的初步判断。由于失效和相关因素的复杂性，综合分析是必需的。

损伤特征分析应该依赖于破坏性方法，来观察分层的范围以及其他有关损伤。这是因为，尽管 NDE 方法如超声、X 射线拓谱仪能用来确定损伤位置，但这些技术目前尚不能揭示损伤的细节特征。

7.2　表面保护与清洗

纤维增强复合材料硬度较低，易划伤、擦伤，断口表面易吸附灰尘，且对有机溶剂敏感，所以对表面和断口要加倍小心，要防止机械的和化学的损伤，主要是防止撞碰和环境污染。因此，在发生失效的复合材料结构的运输过程和试样切割中必须小心移动，并且防止与有机溶剂接触。通过罐封损伤区以防止二次损伤，然后剖开进行金相观察，整个损伤可以得到保存和检查。

然而，由于失效过程的复杂性，纤维增强复合材料的断面可能受到灰尘、泥土等的污染，需要进行清洗才能做进一步的观察分析。在一般情况下，应采用微温（<50℃）的中性肥皂水溶液浸洗断口，并可用软毛刷刷试断面，然后用清水冲洗，压缩空气吹干，最后将其保存在干燥器中。

7.3　材料性能验证

失效发生的两个方面之一，是材料性能由于种种原因而产生的弱化或不满足设计要求。材料性能验证即是失效分析程序中标准的一项工作。前已叙及，材料在制造和工艺中可能产生缺陷或不符合设计要求，例如铺层角错误、固化不完全等。

复合材料层合板是由具有高度各向异性的材料层组成，因此，缺陷最可能发生在平行于或者垂直于纤维的方向上。严重的缺陷会成为断裂源，SEM 观察可以提供有关缺陷对裂纹起始影响的信息，采用截面金相观察也可了解缺陷的分布情况。另外还应检查铺层结构是否符合设计要求。

在材料性能验证中，应当特别注意将服役使用过程中产生的损伤与复合材料制造和工艺过程的缺陷区分开来。正如金属性能检验一样，裂纹与冶金缺陷具有不同的特征，复合材料中的损伤与缺陷也具有不同的特征。例如可以通过观察损伤或缺陷表面是否存在断裂特征，从而区分它是损伤还是缺陷。

在材料性能验证中，取样进行力学性能试验之前，务必进行无损探伤以确认取样部分未受失效的影响而产生了损伤。否则，很可能做出错误的失效分析判断。

因此，复合材料失效分析中的材料性能验证，常常集中到三项内容：铺层角检查、树脂固化度检查、缺陷检查。

7.4　损伤特征分析

已经证实，多向层合板中各层的断面特征与相同方向的单向层合板中的断面特征是极其相似的。

(1) 宏观损伤特征

尽管在微观上微裂纹起始于多处，但在宏观上，通常只有可数几个宏观裂纹。应当首先注意观察这些主要的宏观开裂是哪一种或哪些宏观断裂模式，是层内、层间还是穿层断裂。其次，要尽量确定宏观的损伤起始区和扩展方向。通过对接匹配的两个断面，可以用来确定裂纹起始区和扩展方向。也就是，裂纹起始区裂纹张开较大，而从宽到窄就是裂纹扩展方向，如图 15.6-19 所示。但是，在很多情况下，宏观上并不容易或者根本无法判断裂纹损伤的扩展方向，因此，决定检查哪个表面常常是失效分析面临的困难。

当载荷施加于复合材料，裂纹起始和扩展将会受到纤维的阻止，并且裂纹倾向于沿纤维－基体界面发展，因而形成了很多分叉的微裂纹。因此，损伤起始区存在于裂纹起始区并体现出不同的颜色。

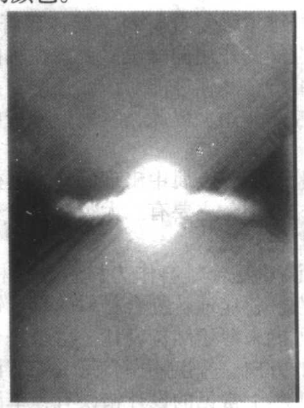


图 15.6-19　在准各向同性玻璃纤维/环氧树脂层合板拉伸过程中，张开的裂纹显示出了起始区和扩展方向

(2) 微观损伤特征

微观上，局部的裂纹起始位置和扩展方向可由放射棱线来确定。例如，通过基体树脂上的河流花样、梳排状花样的走向，可以确定局部的裂纹起始和扩展方向。图 15.6-20 给出了通过纤维断裂面上的特征确定的局部源区和局部扩展方向。如果能取得大范围内的不同位置的微观损伤特征，也可由这些微观损伤特征做出较为合理的宏观判断。

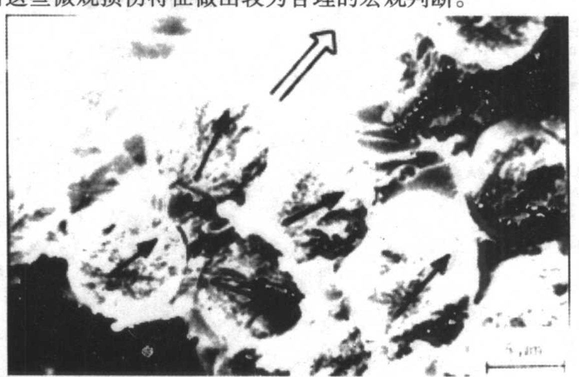


图 15.6-20　碳纤维/环氧树脂单向板在拉伸下断裂纤维中的局部裂纹源和方向

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

7.5 失效模式判断

较之金属材料的失效分析，失效模式判断更应依赖于宏观特征分析。微观特征分析是辅助性的，且应以在一定范围内的局部微观特征来作为分析依据，这点与金属材料的失效分析有较大的不同。

依据前面讨论的基本失效模式，一般来说可大致确定出复合材料层合板的主要失效模式。

7.6 应力分析计算

前面提到的分析尽管可以提供裂纹起源、扩展的模式，但这些都是定性的。然而，很多情况下，需要弄清失效过程中的载荷和应力水平，这样才能准确确定失效原因。应力分析计算在这方面可以提供失效原因的定量解释和全面理解。

利用理论来分析层合板中层的失效并预测层合板的最终失效是非常吸引人的。尽管经典的层合板理论存在着一些不足，但它简单易行，而且能给出一个定量的了解，在失效分析过程中可作估算，以帮助尽快或有的放矢地寻找有关损伤特征依据。应力分析计算可提供另外一种确定失效原因和失效模式的方法，理论分析与损伤特征分析形成有机的结合才能较好地确定失效模式和失效原因。

7.7 失效原因分析

工程上，纤维增强复合材料主要体现纤维组分的性能，但基体材料对性能的作用同样很重要。在轴向压缩中传递纤维载荷和支撑纤维，基体性能对压缩强度、抗损伤性、残余应力起着直接控制作用。因此，在失效分析中，应对两者都加以考虑。

研究和经验表明，金属中出现的基本失效原因有很多同样出现于复合材料中，主要有三大类：设计错误、制造和工艺缺陷、异常服役环境。

1）设计错误　复合材料作为材料和结构，在这两方面都具有可设计性。相应地，复合材料的设计错误既可来源于材料设计，也可能来源于结构设计。由于复合材料性能依赖于各层或纤维的方向、叠层顺序，每个细节设计都可能引起一系列问题。工程上常见的设计错误有：单层各向异性效应的错误分析、材料损伤对环境敏感性的估计不足，等等。

即使复合材料层合板在承受均匀变形时，由于不同铺层的各向异性，各层之间存在很大的应力梯度和内部剪切应力，特别是在0°和90°层之间。一旦设计分析错误，这些大的应力易引起复合材料的早期失效。

复合材料的另一特点是它的环境敏感性，这包括对温度、湿度的敏感。复合材料的各向异性热膨胀常是设计错误的一个方面，因为复合材料依铺层结构不同在纵向和横向可能有差异很大的热膨胀系数。湿度极大地影响树脂性能、纤维/树脂结合性能，从而对复合材料性能产生较大的影响甚至引致失效。

2）制造和工艺缺陷　制造和工艺缺陷会引起失效是不言而喻的。然而，制造和工艺过程中要做到完全没有缺陷是不可能的。因此，在失效分析中，一定要将失效件的缺陷大小位置与标准规定的相比较，然后依据有关试验数据和理论计算，才能给予缺陷是不是引起复合材料失效的原因判断。

3）异常服役环境　主要有：误操作、维修不当、相关件失效而引起过载、超出设计的环境或服役条件，外物冲击、化学腐蚀，等等。总之，异常服役环境引致失效要通过或者使载荷增加或者使性能下降两种途径。

8 结束语

纤维增强复合材料的失效模式是极其复杂的。但是，单向层合板的失效模式是相对简单的，也是基本的，对复合材料结构的失效分析很有帮助。为了分析复合材料零件的失效，需要从材质检验、损伤特征观察、应力计算以及综合分析等方面来进行。

目前，有关纤维增强复合材料损伤与断裂图像的知识仍是有限的，但已引起人们的越来越多的关注。在拉伸或压缩测试的简单试样上，有明显的断口特征来提供失效模式、裂纹扩展方向和可能的环境条件。然而，这些特征的解释是模棱两可的。分层断口图像很多，但一些断裂花样的解释也是不明确的。人们还未积累一定数量的树脂基复合材料实际构件失效分析的知识和经验，也还没有形成复合材料失效分析的成熟方法，要达到这个目标还有很长的一段路要走。

编写：何双起（中国航天科技集团公司703所）

参考文献

1 张立功，张佐光．先进复合材料中主要缺陷分析．玻璃钢/复合材料，2001，(3)：42～45

2 李志君．先进复合材料的无损检测．宇航材料工艺，2000，(5)：28～31

3 美国国防部．MIL-HDBK-17F．Composite Material Handbook．Vol 1．Polymer matrix composites guidelines for characterization of structural materials．2002

4 Tomblin j s，Ng YC，Raju K S．Material qualification and equivalency for polymer matrix composite mateial systems．DOT/FAA/AR-00/47.2001

5 杨乃宾等．结构复合材料性能表征与试验（陈祥宝主编．聚合物基复合材料手册）．北京：化学工业出版社，2004

6 L. Shikhmanter，B. Cina and I. Eldror，"Fractography of multi-directional CFRP Composites Tested Statically"，Composites，Vol.22，No.6，Nov. 1991，pp.437－444

7 张栋，钟培道，陶春虎编著．机械失效的实用分析．北京：国防工业出版社，1997

8 习年生，于志成，陶春虎．纤维增强复合材料的损伤特征及失效分析方法．航空材料学报，2000，20（2）：55～63

9 罗祖道，王震鸣主编．复合材料力学进展．北京：北京大学出版社，1992

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

第16篇

功能复合材料与新型复合材料

主 编 刘献明 傅绍云 张 忠

编 写 阳明书 益小苏 张幸九 高长有
张博明 刘献明 傅绍云 张 忠

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

第1章　黏土纳米复合材料

目前在聚合物材料领域中，无论是基础研究还是工业领域，关于聚合物纳米复合材料（polymer nanocomposites）的研究都十分活跃。聚合物纳米复合材料是指分散相在聚合物基体中至少有一维方向尺寸在1～100 nm范围内的复合材料。理论和实践表明，当复合材料中分散相处于纳米尺度范围时，不但在很多方面材料的性能比传统复合材料具有显著的提高，而且还可能获得传统复合材料难以获得的某些特殊性能。

在聚合物纳米复合材料中，有关聚合物/黏土纳米复合材料（Polymer Clay Nanocomposites，PCN）的研究特别引人注目。黏土是一类具有层状结构的硅铝酸盐材料，由于其基本结构单元是由厚度在1～2 nm左右，长宽从几十到上千纳米的片层或带状结构构成，因而是一种具有天然纳米结构的材料。聚合物/黏土纳米复合材料的重大突破发生于20世纪80年代后期：1987年，日本丰田中央研究所（Toyota Central Research and Development Laboratories，Inc.'s，TCRDL）首次报道了聚酰胺6（尼龙6）与黏土矿物蒙脱石的纳米复合材料，通过原位插层聚合方法将微米尺度的黏土颗粒解离成纳米片层并使之无规则分散到尼龙基体中，在添加很少蒙脱石含量的情况下尼龙6的性能得到很大提高，这在常规复合材料如宏观增强复合材料（macrocomposites）和微米增强复合材料（microcomposites）中是不可能的。这种聚合物/黏土纳米复合材料一经发现，立刻引起了学术界和产业界的广泛重视，在不到20年的时间里取得了很大进展。目前有关聚合物/黏土纳米复合材料方面的研究已经涉及到几乎所有的热塑性和热固性聚合物。

黏土作为聚合物纳米复合材料的无机纳米分散相在原料来源、制备方法、性能提高、结构稳定和经济性等方面具有很多显著的优点。在原料方面，黏土来源容易，自然界蕴藏有各种不同品种和不同结构的黏土矿物，因此既可从天然矿场中直接开采获得，也可人工合成黏土；在制备方法上，聚合物/黏土纳米复合材料具有其特有的制备方法，即所谓的插层复合法，其基本特征就是聚合物分子链插层进入黏土片层的纳米空间内，从而将黏土分散剥离成纳米结构单元，目前已经发展了单体插层聚合法、聚合物或聚合物预聚物的溶液插层法和聚合物熔体插层复合法等制备聚合物/黏土纳米复合材料的多种有效方法；在结构稳定性方面，由于黏土的性能、特殊的纳米片层结构和制备聚合物/黏土纳米复合材料的特殊方法，黏土片层一经在聚合物基体中分散就不易重新聚集，纳米结构在加工和使用过程中得到很好的保持；在性能提高方面，黏土片层作为无机材料，本身具有比聚合物高的力学性能、耐热性能、阻隔性能等，并且具有很大的比表面积（可达700 m^2/g以上），聚合物/黏土纳米复合材料的物理性能改善体现在很少填充量的情况下（质量分数一般10%以下，通常3%～5%），材料的模量、强度和耐热性得到显著提高，在阻隔性、阻燃性、表面光滑性和耐磨性、加工流变性和透明性等方面也有良好表现，近来还发现可提高生物可降解高分子材料的生物降解速率等等；聚合物/黏土纳米复合材料由于无机物填充量少，还具有可回收及重复利用的优势。此外，这类材料还被高分子物理学家认为是研究高分子在受限环境中的结构和动力学特征的很好模型，此模型被认为是涉及许多重要工业领域如摩擦、粘接、催化的基础问题。正是由于聚合物/黏土纳米复合材料具有很好的物理力学性能和加工性能，较低的成本和生产工艺上的可行性，以及由于填充量低而带来的材料可重复使用性方面的优点，使得这类材料可能成为21世纪聚合物材料领域的一颗新星。

1　黏土的结构特征和化学修饰

用于PCN纳米复合材料的黏土主要是蒙皂石族黏土，包括蒙脱石（montmorillonite），锂皂石（hectorite）和皂石（saponite）等，大多使用纯化后的天然矿物，以钠基蒙脱石为主，也可用合成黏土（如合成云母、皂石、锂皂石等）。我国是世界上黏土矿物资源最丰富的国家之一，目前已探明的黏土矿物储量超过70亿吨，占世界储量的60%，居第一位，其中蒙脱石是膨润土黏土矿物的有效成分，含量极大。因此，在我国加强PCN纳米复合材料的研发力度，具有特别重要的意义。

蒙脱石是一种层状含水的硅铝酸盐矿物，其理论结构式为：$(1/2Ca, Na)_{0.7}(Al, Mg, Fe)_4(Si, Al)_8O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$，其中，Ca和Na为可交换的阳离子。蒙脱石的基本结构如图16.1-1所示，每一个片层的厚度约为1 nm，长和宽范围在10^1～10^3 nm之间。图16.1-2给出了一幅典型的蒙脱石微观结构的透射电镜照片。蒙脱石的基本结构单元是由一片铝氧八面体夹在两片硅氧四面体之间靠共用氧原子而形成的层状结构，属2:1型。蒙脱石在其晶体形成过程中常常会发生类质同晶置换现象，即多面体中高价离子被低价离子置换，如四面体中少量的Si^{4+}被Al^{3+}置换，八面体中少量的

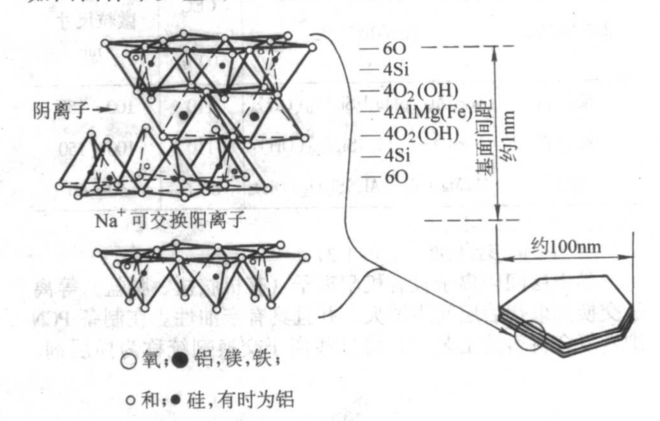


图16.1-1　钠基蒙脱石的结构示意图

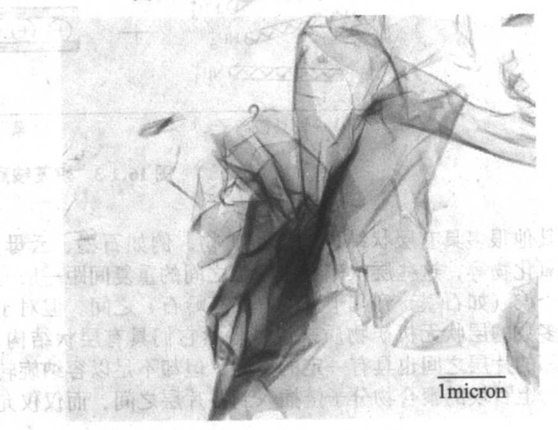


图16.1-2　蒙脱石的透射电镜照片

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

Al^{3+} 被 Mg^{2+} 或 Fe^{2+} 置换，造成晶体层间产生永久性负电荷，晶层间必须靠库仑力吸附水合金属阳离子（如 Na^+、Li^+、K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}）以维持整个矿物结构的电中性。类质同晶置换是蒙脱石产生许多重要性能的根源。

水合金属阳离子被库仑作用力吸附在黏土片层表面，很容易被其他无机金属离子、有机阳离子型表面活性剂和阳离子染料等交换出来，因此属于可交换阳离子。式（16.1-1）表示了蒙脱石离子交换反应的过程。离子交换反应的速率主要由蒙脱石颗粒在溶剂中的扩散速率和插层剂向蒙脱石片层表面扩散并取代原有金属阳离子的速率决定，反应总是从片层的边缘开始均匀地向中心扩散。

$$X^+ - MMT + Y^+ \rightleftharpoons Y^+ - MMT + X^+ \qquad (16.1\text{-}1)$$

式中，X^+ 和 Y^+ 为可交换阳离子；MMT 为蒙脱石。

对于不同的黏土，它们所能提供的阳离子交换能力是不同的，这种交换能力被称为阳离子交换容量（CEC），定义为每 100 g 黏土所能交换的阳离子数（等效为 Na^+ 离子的毫摩尔数）的总和。黏土的阳离子交换容量随黏土种类不同有很大差别，同一种黏土不同的产地也有区别，即使在黏土不同层之间或层内不同位置也可能不一样，所以阳离子交换容量是针对整个晶体的一个平均值。表 16.1-1 给出了几种典型的 2:1 型黏土矿物的化学结构、CEC 值和黏土颗粒的微粒尺寸。对制备 PCN 纳米复合材料来说，黏土的 CEC 值并不是越高越好，如果黏土矿物的 CEC 过高，极强的库仑力使得矿物片层间作用力过大，不利于聚合物大分子链的插入，但如果黏土矿物的 CEC 太低，矿物片层又不能有效地与插层剂发生相互作用，不足以保证黏土与聚合物基体间的相容性，同样不能得到纳米复合材料。

表 16.1-1 典型 2:1 型黏土的化学结构和特征参数

2:1 型黏土	化学结构式	CEC (mequiv/100 g)	微粒尺寸 /nm
蒙脱石	$Mx(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	110	100 ~ 150
锂皂石	$Mx(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	110	100 ~ 150
皂石	$MxMg_6(Si_{8-x}Al_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	86.6	50 ~ 60

注：M—单价阳离子；
x—同形置换度（0.5 ~ 1.3）。

黏土层间阳离子被有机阳离子（有机胺盐、膦盐）等离子交换剂取代后层间距增大，并且具有亲油性。在制备 PCN 纳米复合材料的工艺中，将这些离子交换剂统称为插层剂。它们所起的作用为利用离子交换的原理进入黏土片层之间，扩张其片层间距，改善层间的微环境，使黏土的内外表面由亲水性转化为疏水性，增强蒙脱石片层与聚合物分子链之间的亲和性，并且还能降低硅酸盐材料的表面能，使得聚合物的单体或分子链更容易插入黏土的片层之间形成 PCN 纳米复合材料。在目前的研究中，常用的插层剂往往带有一个长的烷基链，如烷基铵盐等。当插层剂头部的铵离子通过离子交换反应进入蒙脱石片层之间时，长的烷基链随之也进入同一片层间。若蒙脱石片层之间的插层剂浓度较低，烷基链常会以与蒙脱石片层表面平行的方向排列，而当插层剂的浓度不断增大时，蒙脱石片层之戒的烷基链将由单层逐渐向双层过渡，并以与蒙脱石片层表面有一定角度的方向排列。由于冲层剂烷基链在片层间的空间形态及分布的变化，迫使蒙脱石的片层间距从原来的 1 nm 左右扩张到一个较大的距离，以便聚合物单体或高分子链进入蒙脱石层间形成纳米复合材料。图 16.1-3 和图 16.1-4 给出了一个简单的黏土插层处理原理图和插层后的几种结构图。

根据经验，PCN 纳米复合材料的制备需要考虑两方面的因素，一是黏土在聚合物中分散成小粒子或单片的能力，二是能对黏土的表面化学和插层结果进行调节的插层剂的选择。通常情况下，这两方面因素是相互影响的。在插层剂需要重点考虑几个方面的因素：①容易进入层状硅酸盐晶片（001 面）间的纳米空间，并能显著增大层间距；②插层剂分子应与聚合物单体或高分子链具有较强的物理或化学作用，并且可以增强黏土片层与聚合物两相间的界面粘结。从分子设计的观点来看，插层剂的分子结构应与单体及其聚合物相容，具有可参与聚合的基团，这样聚合物基体能够通过离子键同硅酸盐片层相连接，提高聚合物与层状硅酸盐间的界面相互作用；③价廉易得，最好是现有的工业品。因此插层剂的选择在制备 PCN 纳米复合材料的过程中是极其重要的一个环节，需要根据聚合物基体的种类以及复合工艺的具体条件等来选择。通常有机阳离子的链长越长，层间距越大，片层的深度分离越容易，从而有利于聚合物在通道空间的插层，形成 PCN 纳米复合材料。目前在制备 PCN 纳米复合材料时常用的插层剂有烷基铵盐、膦盐、吡啶类衍生物和其他阳离子型表面活性剂等。另外，由于黏土片晶的边缘存在少量羟基，也可以采用对含有羟基表面的无机物进行改性的传统方法如硅烷偶联剂等对黏土进行改性，改性后对黏土在水中的分散性有一定提高，并能降低黏土的阳离子交换容量。

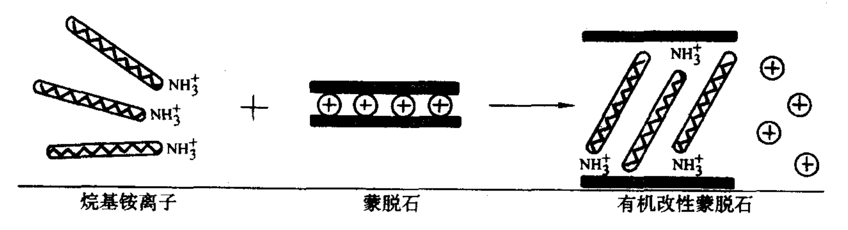


图 16.1-3 烷基铵离子插入蒙脱石层间示意图

其他很多具有层状结构的无机矿物，例如石墨、云母、金属氧化物等，这些层状矿物质片层之间的重复间距一般介于几个埃（如石墨）到几十个埃（如高岭石）之间。但对于绝大多数的层状无机矿物质来说，虽然它们具有层状结构，各相邻的片层之间也具有一定的空间，但却不足以容纳旋转半径为上百埃的聚合物分子链插入到各片层之间，而仅仅允许离子、小基团等较小的介质进入其中，因此无法利用聚合物插层的方式扩张其片层间距，制备成聚合物插层复合材料。到目前为止，能够在 PCN 纳米复合材料中得到应用的只有蒙脱石、锂皂石、皂石、蛭石（vermiculite）、海泡石（sepiolite）等少数几种层状硅酸盐。

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

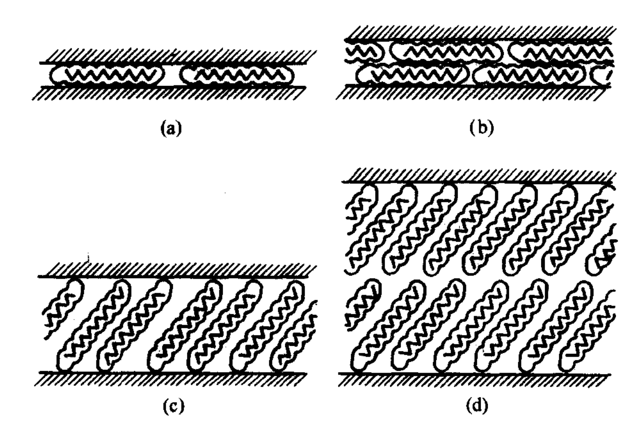


图 16.1-4　烷基链在硅酸盐层间聚集状态示意图
(a) 横向单层；(b) 横向双层；
(c) 石蜡型单层；(d) 石蜡型双层

2　PCN 纳米复合材料的制备

2.1　PCN 纳米复合材料制备的理论基础

任何一个化学或物理过程，其能否进行，取决于整个系统热力学函数的变化，即相应过程中自由能的变化 ΔG 是否小于零，只有当 $\Delta G<0$，则此过程才能自发进行。把 PCN 纳米复合材料制备过程看成等温过程，对于等温过程，

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S \tag{16.1-2}$$

要使 $\Delta G<0$，则需

$$\Delta H<T\Delta S \tag{16.1-3}$$

满足式 (16.1-3) 的条件有如下二类过程和三种方式：

放热过程 (a)　　$H<0$，且 $\Delta S>0$

(b)　　$\Delta H<T\Delta S<0$

吸热过程 (c)　　$0<\Delta H<T\Delta S$

其中焓变 ΔH 主要由单体或聚合物分子与黏土之间相互作用的强弱程度以及单体在层间聚合所产生的焓变所决定，而熵变 ΔS 则和溶剂分子、单体分子以及聚合物分子的约束状态以及单体在层间聚合所产生的熵变有关。显然，PCN 纳米复合材料不同的制备方法和制备过程中的焓变和熵变，以及外界条件的影响是不同的，必须具体分析才能对某一特定的材料选择最佳制备方法和最有利的实施途径。

针对 PCN 纳米复合材料的结构特点，R. A. Vaia 等提出了基于层状硅酸盐的重复片晶结构的平均场理论 (Mean Field Theory)。平均场理论可以对黏土纳米复合热力学过程的一些基本现象进行解释。例如聚合物插层有机化黏土过程中，虽然聚合物分子链从比较自由的状态进入受限空间，熵值减小，但由于聚合物分子链的插层导致层间距扩大，分布于其中的插层剂却因此获得了更大的构象自由度，熵值增大，对于整个体系而言，熵值为正，因而插层过程熵变有利。平均场理论是基于有机化黏土表面是理想均一的表面，但是实际情况并不如此，有机插层剂有时并不能充分覆盖黏土表面，此外，插层剂还可能解吸附离开黏土表面，这些因素导致平均场理论的分析与实际材料的热力学状态出现一定的偏差。针对这些问题，许多学者对 R. A. Vaia 的平均场理论进行了修正和改进。此外，格子模型、Onsager 理论、自洽场理论和分子模拟方法等也用于研究 PCN 纳米复合材料的结构、热力学和动力学特征。

E. P. Giannelis 等对聚合物插层黏土的动力学过程进行了研究，发现聚合物熔体插层分两步进行，高分子链扩散进入黏土初级粒子的聚集体和扩散进入硅酸盐层间，前一步骤决定高分子链的插层速率。在 160℃的真空环境中，相对分子量为 30 000 的聚苯乙烯 (PS) 分子对烷基铵处理的黏土插层，聚合物熔体在层间的扩散速率为 10^{-11} cm^2/s，与相同相对分子质量的 PS 在相同温度下的自扩散速率基本相同，其活化能也与在本体中相当，这意味着聚合物熔体插层并不因为有黏土的存在需要更多额外的加工时间。

2.2　PCN 纳米复合材料制备方法

制备 PCN 纳米复合材料，由于黏土的层状硅酸盐结构，首要条件是要实现聚合物分子链对层状硅酸盐的插层，目前被证明成功的制备方法主要有三类，根据起始产物和工艺过程的不同具体分为：原位插层聚合法、聚合物或预聚合物溶液插层法和聚合物熔体插层法。另外，剥离－吸附法和模板聚合法也作为新的制备方法在 PCN 纳米复合材料的制备中得到应用。

2.2.1　原位插层聚合法

原位插层聚合法是最早采用的方法，是将聚合物的单体首先插层进入黏土的片层间，然后在层间原位聚合得到纳米复合材料。原位插层聚合的工艺过程一般为黏土溶胀在单体的液体 (熔体) 或溶液中，然后单体扩散进入层间，通过热、光或辐照等方式引发单体聚合，引发剂可以通过扩散进入层间，或者是通过离子交换反应预先将引发剂或催化剂引入层间。由于单体的体积与聚合物相比小很多，单体先插层然后聚合比较容易实现，所以原位插层聚合制备 PCN 纳米复合材料的报道较多。

从具体的体系来看，原位插层聚合法已经应用于几乎所有的 PCN 纳米复合材料，包括热塑性和热固性，从聚合的实施方式上，又可分为原位插层缩合聚合法和原位插层加成聚合法，前者如聚酰胺，聚酯，聚氨酯，聚酰亚胺，环氧树脂和酚醛树脂等，后者如聚乙烯，聚丙烯，聚氯乙烯，聚苯乙烯，聚甲基丙烯酸甲酯等。

最早报道原位插层聚合法的是日本丰田中央研究所的 Usuki 等，正是他们的研究开创了 PCN 纳米复合材料的新纪元。他们采用 ω-氨基酸 [H_3N^+ $(CH_2)_{n-1}COOH$，$n=2$，3，4，5，6，8，11，12 和 18] 改性钠基蒙脱石，然后用己内酰胺单体在 100℃溶涨改性的蒙脱石，选择 ω-氨基酸作为插层剂是因为 ω－氨基酸是己内酰胺水解聚合的催化剂，XRD 的结果表明，对于 ω-氨基酸改性的蒙脱石，碳链的长度对氨基酸的构象有很大的影响，当 ω-氨基酸的碳链少于 8 个亚甲基时，ω-氨基酸的分子链与蒙脱石片层呈平行排列，而当碳链大于或等于 10 个亚甲基时，ω-氨基酸的分子链与蒙脱石片层呈倾斜排列，进一步的研究发现，ω-氨基酸插层处理过的蒙脱石很容易被己内酰胺单体溶涨，他们提出了一个模型 (图 16.1-5)，氨基酸分子链呈垂直于蒙脱石的片层排列，而己内酰胺分子占据了它们之间的空隙。选用 12－氨基月桂酸插层处理的蒙脱石，经己内酰胺单体溶涨后，在 260℃下开环聚合得到完全剥离的尼龙 6/黏土纳米复合材料，他们称之为尼龙 6/黏土杂化材料 (NCH)，图 16.1-6 是其合成方法的示意图。力学性能测试表明，与尼龙 6 相比，NCH 的强度和模量得到大幅度的提高，冲击强度得到保持，填充 4.7% (质量分数) 蒙脱石的 NCH，其热变形温度 (HDT) 为 152℃，比尼龙 6 提高了 87℃，这种优异的增强效果是常规的微米或宏观填料增强所无法达到的，其结果得益于特有的纳米复合结构 (图 16.1-7)。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

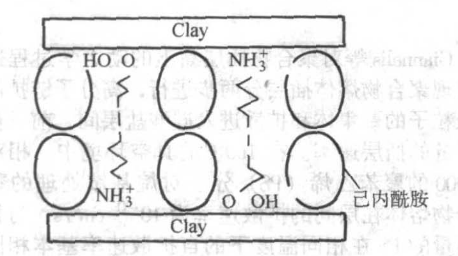


图 16.1-5 己内酰胺溶张 ω-氨基酸改性蒙脱石示意图

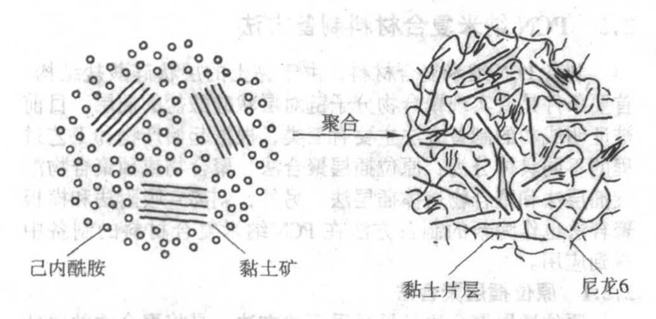


图 16.1-6 尼龙 6/黏土纳米复合材料合成示意图

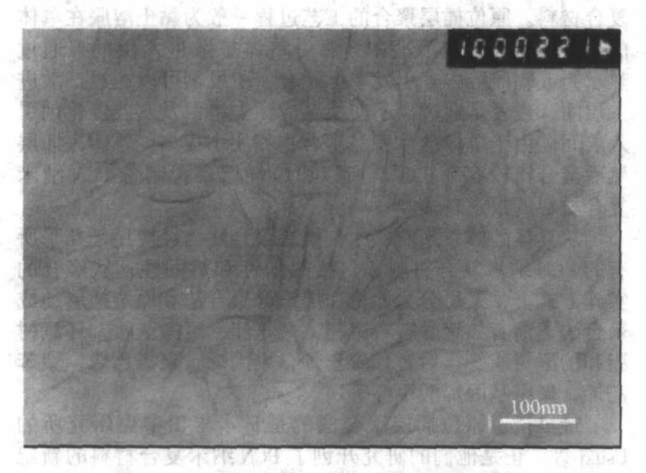


图 16.1-7 尼龙 6/黏土杂化材料的 TEM 照片
（黏土质量分数 5%）

经过改进工艺，在聚合过程中添加一定量的 6－氨基己酸（促进剂）一起聚合，可获得强度和模量更高的 NCH，其热变形温度高达 164℃，比先前得到的 NCH 还高 12℃。更深入的研究发现，黏土的改性和己内酰胺的聚合可以同时在一个反应釜中完成，即所谓的“一锅法”，蒙脱石不需要预先用 ω－氨基酸进行插层处理，而是把蒙脱石分散在水中，然后直接加入已内酰胺、酸（磷酸，盐酸、苯磺酸等）和 6－氨基己酸，加热到 260℃进行开环聚合得到尼龙 6/黏土纳米复合材料，但酸的种类对纳米复合材料的结构有很大的影响，XRD 和 TEM 表明用磷酸可得到剥离型的，而用其他的酸则得到插层型的纳米复合材料。Reichert 等采用同样的聚合方法实现了尼龙 12 与黏土的纳米复合。

Pinnavaia 等将聚酰胺酸与烷基胺盐插层的蒙脱石在常温下混合，再加热到 300℃进行亚胺化反应制得聚酰亚胺（PI）/黏土纳米复合材料。日本丰田中央研究所用不同长径比的黏土制备 PI 纳米复合材料，纳米复合材料的水蒸气渗透系数和热膨胀系数都得到了降低，其中，长径比越大的，对性能的提高越显著。上海交通大学和中科院化学所合作，分别用氨基酸、烷基伯胺和季铵盐对蒙脱石进行插层处理，并在溶剂存在下与预聚体混合，最后加热反应制得 PI 纳米复合材料，XRD 和 TEM 表明用十六烷基胺处理的蒙脱石分散是最好的。Wei 等用 γ－氨丙基三乙氧基硅烷接枝处理的黏土，与聚酰胺酸混合，再加热进行亚胺化反应，制得聚酰亚胺分子链和黏土间有化学键连接的 PI 纳米复合材料，纳米复合材料的热性能、力学性能和吸水性得到了很好的改善。

中科院化学所分别用直接酯化法和酯交换法合成出聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）/黏土纳米复合材料，进一步的研究表明，PET 纳米复合材料的结晶速率比纯 PET 快 3 倍，模量得到大幅度提高，HDT 也得到一定程度的提高。日本的 Imai 等用带甲酯的季鏻盐作为插层剂处理黏土，然后用酯交换法合成出 PET 纳米复合材料，由于插层剂中的甲酯在聚合过程中也能发生酯交换反应，起到相容剂的作用，制得的纳米复合材料的模量得到大幅度的提高。

原位插层聚合法还可用于制备热固性树脂的纳米复合材料，包括环氧和酚醛。Pinnavaia 等用酸化形式的蒙脱石和双酚 A 二缩甘油醚型环氧树脂（DGEBA）混合，在加热条件下酸化形式的蒙脱石能催化环氧树脂的缩聚反应，蒙脱石的剥离和环氧的缩聚同时完成，制得环氧/黏土纳米复合材料，研究发现剥离的程度与加热速率和蒙脱石的酸化形式有关。他们还用烷基胺改性的蒙脱石，用 Jeffamine 2000 做固化剂来制得环氧纳米复合材料，纳米复合材料的强度和模量得到很大幅度的提高。他们选用不同 CEC 的黏土，用烷基胺进行离子交换处理，用间苯二胺作固化剂来制备环氧纳米复合材料，结果发现，CEC 值低的黏土剥离得较好，力学实验证实剥离型纳米复合材料的力学性能优于插层型纳米复合材料。瑞典的 Burgland 等人选用不同 CEC 的黏土和不同的固化剂，合成出环氧纳米复合材料，研究表明 CEC 对黏土的剥离程度有影响，而固化剂对固化动力学及剥离程度都有影响。Russell 等用十八烷基胺改性蒙脱石，用间苯二胺做固化剂，研究了固化剂用量对环氧纳米复合材料结构的影响，结果表明，当固化剂达到等摩尔量或更多时，得到插层型结构，而当固化剂用量少于等摩尔量或是不用固化剂时，得到剥离型的结构。益小苏等的研究表明，有机化蒙脱石在环氧中的剥离程度由黏土和所用催化剂的性质决定，如果不加催化剂的话，只能得到插层型的环氧纳米复合材料。德国的 Mülhaupt 等用不同的黏土原位插层聚合得到剥离程度不同的环氧纳米复合材料，力学性能的研究发现，对于插层型的环氧纳米复合材料，可以同时实现增强增韧，而剥离型的纳米复合材料只能实现增强。澳大利亚的 Simon 等用多官能团的环氧树脂来制备纳米复合材料，研究发现加入黏土降低了环氧树脂的 α 和 β 松弛温度，多官能团环氧纳米复合材料的模量大于二官能团的，并且可以同时实现增强增韧。日本丰田中央研究所将对氨基酚改性的蒙脱石与苯酚、甲醛经插层聚合得到热塑性酚醛/黏土纳米复合材料，并取得了专利。中科院化学所利用苯酚、甲醛的亲水性，用钠基蒙脱石来进行热塑性和热固性酚醛树脂的插层聚合，并利用酸化蒙脱石对缩合反应的催化性，成功制备出剥离型热塑性和热固性酚醛/黏土纳米复合材料。

原位插层聚合法不仅用于缩聚反应，还可用于加聚反应，包括自由基聚合和配位聚合。聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）/黏土纳米复合材料和聚苯乙烯（PS）/黏土纳米复合材料的原位插层聚合法的有关研究几乎覆盖了所有的自由基聚合方法，韩国的 Lee 等最先报道了用悬浮聚合法制备 PMMA 纳米复合材料，随后天津大学的姚康德等用本体聚合法制备了 PMMA 纳米复合材料，日本的 Okamato 等人用本体聚合法分别制备了 PMMA 和 PS 纳米复合材料，研究表明，黏土的加入提高了模量和玻璃化转变温度（T_g），他们还通过引入

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

极性第二单体，研究了极性第二单体对 PMMA 纳米复合材料结构的影响。中科院化学所采用悬浮聚合法制备了剥离型的聚氯乙烯/蒙脱石纳米复合材料，发现黏土的加入有助于提高材料的模量和冲击韧度，降低聚氯乙烯粒子的堆积密度。Lee 等用本体聚合法分别制备了 PMMA 和 PS 纳米复合材料，并研究了不同插层剂对纳米复合材料结构的影响，结果发现当插层剂中含可聚合双键时，可得到剥离型的纳米复合材料（图 16.1-8）。Brittain 等分别用悬浮法和乳液法制备了 PMMA 纳米复合材料，XRD 和原子力显微镜（AFM）证实两种方法都得到了剥离型的纳米复合材料，并且纳米复合材料的 T_g 提高了 15℃，热分解温度提高了 60℃。Lesser 等人用超临界二氧化碳作溶剂，溶液法合成了 PMMA 纳米复合材料，能得到黏土含量高达 40%（质量分数）以上的插层型纳米复合材料。中科院化学所分别用溶液法和乳液法制备了 PMMA 纳米复合材料，其中乳液法得到的纳米复合材料中蒙脱石的分散更好，他们还把乳液法得到的 PMMA 纳米复合材料与聚氯乙烯（PVC）共混，以实现对 PVC 的改性。至于 PS 纳米复合材料，实现的聚合方法更为丰富，康奈尔大学的 Sogah 等将活性聚合催化剂用离子交换的方法先插层到黏土片层间，再加入苯乙烯单体进行活性聚合，可得到剥离型的 PS 纳米复合材料，韩国的 Lee 等报道了直接用未经改性的钠基蒙脱石，以乳液聚合法合成 PS 纳米复合材料，中科院化学所用乳液法制备了剥离型的 PS 纳米复合材料，并发现纳米复合材料在注射后有自组装行为发生，即蒙脱石片层沿流动方向取向呈平行排列，而 PS 的苯环则呈垂直于蒙脱石片层的方向排列。

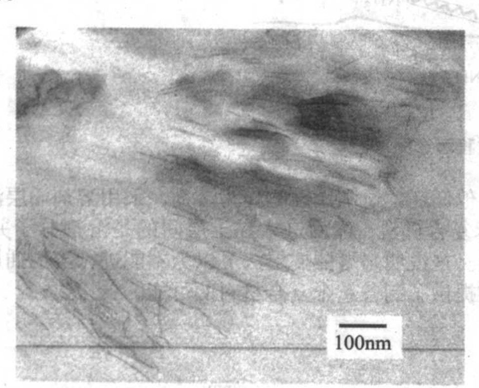


图 16.1-8　原位本体聚合制备聚苯乙烯/黏土（质量分数 5%）**剥离型纳米复合材料的 TEM 照片**

原位插层法还可用于配位聚合法制备聚烯烃/黏土纳米复合材料，包括聚丙烯（PP）和聚乙烯（PE），一般的都是先将催化剂负载到黏土的片层间，然后再加入单体进行聚合，得到聚烯烃纳米复合材料。O'Hare 等先将甲基铝氧烷（MAO）插入到黏土片层间，再用茂金属催化剂（$[Zr(\eta-C_5H_5)Me(THF)]^+$）对黏土进行离子交换处理，最后通入丙烯聚合实现了 PP 与黏土的复合，但只能得到 PP 的齐聚物。Dow 化学公司的 Sun 等将一种高效茂金属催化剂引入黏土片层间，在不需要 MAO 的条件下能引发丙烯聚合，PP 相对分子质量在 100 000 到 300 000 之间，PP 纳米复合材料的模量与 PP 相比提高了 2 倍。中科院化学所将 Ziegler – Natta 催化剂负载到蒙脱石片层间，引发丙烯聚合，成功制备出 PP 纳米复合材料，这一工作他们还在不断进行。康奈尔大学的 Coates 等选用 Brookhart 型的单金属钯复合物作催化剂，将它插层到烷基胺盐处理好的有机黏土的片层间，通入单体则可聚合出聚烯烃纳米复合材料。Mülhaupt 等用相类似的方法聚合出高密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯纳米复合材料。韩国的 Jin 等用烷基链上带羟基的胺盐处理黏土，利用羟基与 $TiCl_4$ 的反应将 Ti 固定于黏土的片层间，再加入三乙基铝活化 Ti，通入乙烯进行聚合制得剥离型的 PE 纳米复合材料（图 16.1-9）。比利时的 Jérôme 等用填充聚合法制备了 PE 纳米复合材料。国内，北京石油化工研究院将 Ziegler – Natta 催化剂负载到凹凸棒石上，并引发乙烯聚合制得 PE 纳米复合材料。中科院化学所用聚合填充法制备了超高相对分子质量聚乙烯/高岭土复合材料，并研究了其特殊的流变行为。

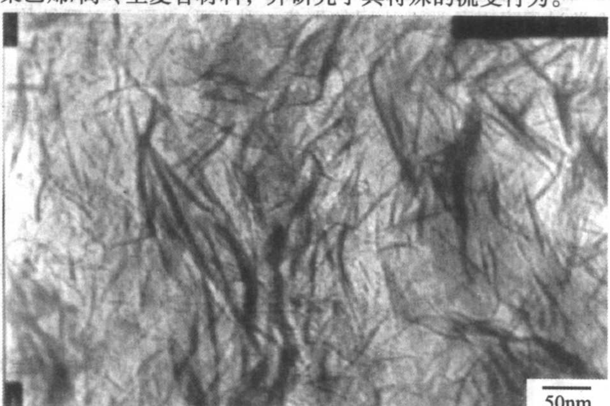


图 16.1-9　聚乙烯/黏土纳米复合材料的 TEM 照片
（有机黏土质量分数 8%）

2.2.2　溶液插层法

溶液插层是在溶液中直接把聚合物或预聚物嵌入到黏土无机物层间，如图 16.1-10 所示。显然，这必须要求所用的溶剂既要能溶解所使用的聚合物或预聚物，又要能溶胀黏土无机物。对于水溶性高分子，可以直接使用无机黏土，因为很多无机黏土如蒙脱石等很容易在水中分散溶胀。对于在有机溶剂如氯仿、甲苯中分散的高分子，无机黏土无法充分分散，必须对黏土进行有机改性。溶液插层过程比较简单，一般是将聚合物或预聚物溶液与含黏土的溶液混合充分后，除去溶剂即可得到 PCN 纳米复合材料。溶液插层法利用黏土的层状结构使分子有规则地排列，所得的聚合物结构更规整，可具有各向异性，在合成功能材料方面有较大的优势。

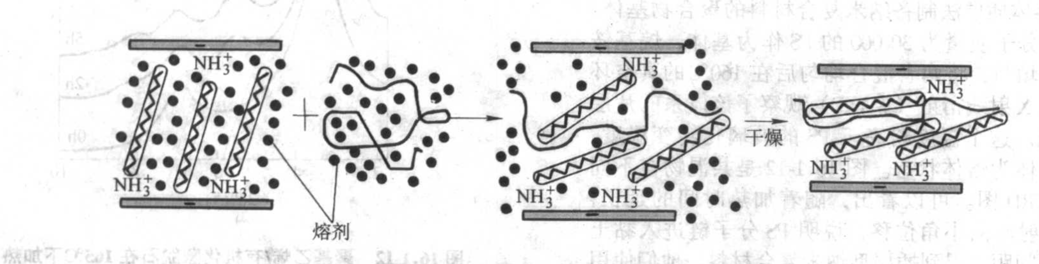


图 16.1-10　聚合物溶液插层过程示意图

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

采用溶液插层法制备聚氧乙烯（PEO）/MMT纳米复合材料，溶剂的极性对结果有很大影响，如直接将钠基蒙脱石与PEO在水中混合虽然可以得到插层型纳米复合材料，但是制备的薄膜容易开裂，采用水和甲醇的混合溶剂（体积比1:1）能够制备更稳定的PEO/MMT纳米复合材料薄膜。插层型PEO/MMT纳米复合材料中，由于聚合物分子在黏土层间的运动受限，PEO/MMT纳米复合材料具有很好的稳定性能，如耐溶剂（乙氰、甲醇、乙醇和水等）性能和不容易再被其他有机分子置换等。

Yano等将聚酰胺亚胺酸的二甲基乙酰胺（DMAC）溶液与有机化改性的MMT的DMAC溶液直接混合可以得到纳米复合材料。由于有机化改性的MMT容易分散在DMAC中，最后可以得到剥离型的纳米复合材料。

采用溶液插层法制备聚乙烯醇（PVA）/MMT纳米复合材料的结构与PVA和MMT的比例有关。按照热平衡体系的预测，在水溶液中达到热力学平衡时，PVA插层MMT的层间距与PVA和MMT的比例无关，但是实际制备PVA/MMT纳米复合材料薄膜时，由于溶剂不断挥发，体系是热力学不稳定体系，在聚合物分子相对较多时，高分子链的较慢的动力学过程阻碍了黏土片层的聚集，从而形成了剥离型结构，而当聚合物分子较少时，则得到插层型纳米复合材料。

2.2.3 熔体插层法

将聚合物和黏土的混合物在加热至聚合物的熔点或在软化点以上，通过静态退火或动态剪切的方式使聚合物直接插入层状硅酸盐的片层间，这种方法称熔体插层法（如图16.1-11所示）。与原位插层聚合法和溶液插层法相比，熔体插层法具有明显的优势：①由于不使用溶剂，这种方法是一种环境友好的制备方法；②该方法和现有的挤出和注射等加工设备相匹配；③熔体插层法为不能进行前两种方法的聚合物提供了制备纳米复合材料的可能。熔体插层法成为制备PCN纳米复合材料的研究热点。

熔体插层法起始状态是聚合物熔体和有机黏土，终态为高分子链插入黏土片层间形成的纳米复合材料。一般来说，由于部分高分子链从自由状态的无规线团构象，成为受限于层间准二维空间的受限链构象，熔体插层过程的总熵变$\Delta S<0$，链柔顺性越大ΔS越负，从上述分析可知，要使此过程自发进行，应按放热过程（b）进行，$\Delta H<T\Delta S<0$，由此可知大分子熔体直接插层是焓变控制的。高分子链与黏土之间的相互作用程度是决定插层成功与否的关键，它必须强于两个组分自身的内聚作蝇并能补偿插层过程中熵的损失。另外，温度升高不利于插层过程，所以尽量选择略高于聚合物软化点的温度下制备聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料。对于不能自发发生的体系，必须使用熔体混合和剪切等机械混合方式，提供足够的外部机械功，以克服插层过程的自由能升高。

图 16.1-11 聚合物熔融插层过程示意图

根据体系的不同，这种方法可以依靠剪切作用，例如在挤出机中混合，如聚丙烯、尼龙6的熔体插层；也可以在没有剪切的情况下插层，如PEO的熔体插层。对于绝大多数聚合物来说，由于其长链结构和非极性的特点，它们与亲水的硅酸盐片层的相互作用很差，很难通过插层的方法制得纳米复合材料，所以必须增加它们之间的相互作用。可以通过两种方法增加相互作用：一种是有机改性层状硅酸盐；另一种是加入与硅酸盐有较强作用的官能化聚合物作为预插层剂或相容剂。

由此可见，制备熔体插层纳米复合材料关键在于层状硅酸盐和聚合物之间有强的相互作用。特别地，含有能发生如路易斯酸/碱作用、氢键等缔合作用基团的极性聚合物有利于形成插层材料；极性越大或亲水性越好的聚合物，以及含官能化基团越多的有机化层状硅酸盐，由于它们能够增加烷基链插层剂与聚合物之间的相互作用，因而有利于形成插层结构。

PS可作为熔体插层法制备纳米复合材料的聚合物基体。Vaia等选用相对分子质量为30 000的PS作为基体，烷基铵处理的黏土作为填料，将两者混合均匀后在160℃的真空环境中，利用原位X射线衍射（WAXD）观察了该体系的片层间距的变化情况。这个温度略高于PS的玻璃化转变温度，以确保聚合物基体为熔体状态。图16.1-12是共混物在不同加热时间后的XRD图。可以看出，随着加热时间的延长，黏土001面的衍射峰向小角位移，说明PS分子链进入黏土片层间扩大了层间距，得到插层型纳米复合材料。他们使用未经修饰的黏土进行了同样的试验，PS分子链不能进入黏土片层间，从而说明了PS与有机黏土相互作用的重要性。同时，他们还尝试利用丙酮作为溶剂，采用溶剂插层法制备PS纳米复合材料，然而进入黏土层间的是溶剂分子并非PS分子链。这说明，熔体插层法可以为不能进行溶剂插层法的聚合物提供了制备纳米复合材料的可能。

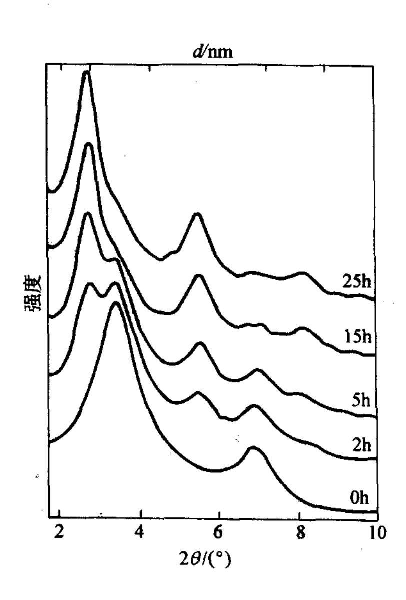


图 16.1-12 聚苯乙烯/有机化蒙脱石在165℃下加热不同时间的XRD图

同样的方法被用作 PEO/MMT 纳米复合材料的制备。PEO 与钠基蒙脱石共混在 80℃下加热，利用 XRD 原位检测，2 h 后 MMT 的 001 面的衍射峰向小角位移，证明了 PEO 分子插入 MMT 层间形成插层型纳米复合材料。

以上是利用热作用在静态条件下熔体插层制备纳米复合材料的实例。在通常的工业生产中，双螺杆挤出加工是热塑性树脂加工改性的一个重要方法。因此，在现有加工基础上，如何利用剪切力进行熔体插层是一个重要研究课题。

通常采用原位插层聚合法来制备 PA6 黏土纳米复合材料。漆宗能等使用双螺杆挤出机，通过熔融挤出 PA6 与有机黏土（C18－MMT）的共混物来制备纳米复合材料。有机黏土的用量从 1%～18%（质量分数）不等。XRD 和 TEM 测试表明，有机黏土用量少于 10%时得到剥离型结构，大于 10%则得到插层型结构。力学性能测试也表明，当有机黏土的用量在 5%～10%（质量分数）时综合力学性能最佳。XRD 和 DSC 分析发现，有机黏土在 PA6 基体中的分散有利于促进 γ 晶的生成，由此可推断蒙脱石在 PA6 结晶过程中起到了异相成核的作用。

D.R.Paul 等考察了 PA6 相对分子质量大小对纳米复合材料制备的影响。他们选用了三种不同相对分子质量大小的 PA6 树脂（高相对分子质量 29 300、中相对分子质量 22 000 和低相对分子质量 16 400），来考察基体分子量的大小对纳米复合材料结构、性能和流变方面的影响。发现 MMT 在 PA6 基体中的剥离程度随相对分子质量的增加而增大。接着，他们考察了有机黏土结构对纳米复合材料形貌与性能的影响。他们选用了一系列不同结构、不同长短烷基链的有机铵盐修饰 MMT，然后与不同相对分子质量的 PA6 熔融共混。通过 XRD 和 TEM 对比分析，得到以下三点结论：①单烷基链铵盐修饰 MMT 相比双烷基链铵盐修饰 MMT 更容易在 PA6 基体中剥离；②N 上含甲基的铵盐修饰 MMT 相比含乙基的铵盐修饰 MMT 更容易在 PA6 基体中剥离；③MMT 修饰用的烷基铵盐过量反而不利于在 PA6 基体中剥离。

由于 PA6 的熔融加工温度较高，MMT 有机修饰用的烷基季铵盐在此温度下会发生霍夫曼降解，从而导致纳米复合材料在加工应用中颜色变化、热稳定性降低等问题。

为了解决这个问题，Gilman 等使用一系列烷基咪唑盐来修饰 MMT，与 PA6 熔融共混，以期提高纳米复合材料的热稳定性。图 16.1-13 给出了不同咪唑盐的结构图，其修饰的有机黏土具有较高的热分解温度。

图 16.1-13　处理钠基蒙脱石的咪唑盐结构

最近，Hasegawa 等报导了一种制备 PA6/MMT 纳米复合材料的新方法。他们采用钠基蒙脱石的水泥浆来替代有机修饰蒙脱石，用泵把水泥浆加入螺杆与 PA6 熔融共混挤出，然后移除水分。XRD 和 TEM 测试表明，得到的是完全剥离型纳米复合材料，并且其力学性能与传统熔体插层法得到纳米复合材料相当。

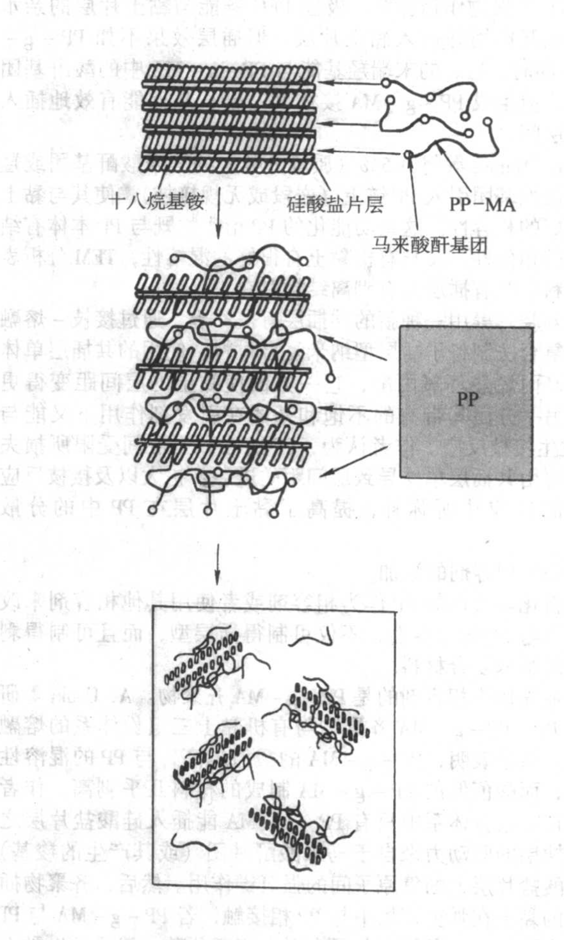


图 16.1-14　尼龙 66/黏土纳米复合材料的 TEM 照片
（有机黏土质量分数 5%）

中科院化学所采用熔体插层法制备了黏土完全剥离的尼龙 66/黏土纳米复合材料，透射电镜如图 16.1-14 所示。其主要特点是改性黏土中的插层剂用量较少，为 14%（质量分数），而常规有机烷基铵盐改性黏土中有机物含量在 35%（质量分数）左右，插层剂的减少对尼龙 66 材料的热稳定性和加工稳定性的提高有重要意义。

考虑到 PP 的非极性，要实现非极性的聚丙烯与强极性的黏土在纳米尺度上的复合，就必须增加二者的界面相容性。这可从两方面着手，一是增加 PP 的极性，对 PP 进行化学改性，在其分子链上引入极性基团；二是尽量降低黏土的极性，通过加入相容剂来增加黏土与 PP 的相容性。从以下三个方面来考虑制备 PP 黏土纳米复合材料。

（1）聚丙烯的化学改性

在 PP 链上引入极性单元如丙烯酰胺、马来酸酐（MA）、丙烯酸等可增加 PP 的极性，增加 PP 与黏土的相互作用，有利于 PP 插层的进行。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

A. Usuki 等首先报道了用 MA 或羟基改性的 PP 齐聚物直接与十八胺改性蒙脱石熔融共混，得到插层型复合材料。研究表明，插层的完成要求齐聚物的极性基团与硅酸盐片层中的氧原子形成氢键，因而齐聚物分子链上必须包含足够的极性基团，齐聚物的酸值越高越有利于插层。不用齐聚物，而直接用 PP-g-MA 与有机黏土熔融共混也可制得剥离型复合材料。S. Lee 等在 PP-g-MA 之外再添加聚乙二醇（PEG）齐聚物作相容剂，极性 PEG 链能与黏土片层的亲水基团相互作用并插入黏土片层，但插层效果不如 PP-g-MA。同时，PEG 的末端羟基能与 PP-g-MA 中的酸酐基团熔融反应生成 PP-g-MA 接枝 PEG 链，从而能有效地插入黏土层间。

E. Manias 等将 0.5%（质量分数）的马来酸酐基团或羟基等极性基团引入 PP 链上（嵌段或无规接枝），使其与黏土有很好的相容性。这些功能化的 PP 衍生物既与 PP 本体有结构上的相似性，又与有机黏土有很好的混溶性，TEM 分析表明材料中既有插层又有剥离结构存在。

刘晓辉等用一种新的共插层有机黏土，通过接枝-熔融插层复合法制备了插层型纳米复合材料。使用的共插层单体是甲基丙烯酸环氧丙酯，它一方面使黏土的层间距变得更大，另一方面其带有的不饱和基团在引发剂作用下又能与 PP 发生接枝反应。作者认为，PP 链在黏土层间受限所损失的熵可由共插层单体导致层间距的进一步扩大以及接枝反应放出的反应热所弥补，提高了黏土片层在 PP 中的分散性。

（2）相容剂的添加

将化学改性的 PP 作为相容剂或者使用其他相容剂来改善黏土与 PP 的相容性，不仅可制得插层型，而且可制得剥离型的纳米复合材料。

最先作为相容剂的是 PP-g-MA 齐聚物。A. Usuki 等研究了 PP、PP-g-MA 齐聚物与有机黏土三组份体系的熔融共混，结果表明，PP-g-MA 的酸值越高，与 PP 的混溶性越差，而酸值低的 PP-g-MA 制成的材料几乎剥离。作者认为在三组分体系中只有 PP-g-MA 能插入硅酸盐片层之中，插层的驱动力来自于马来酸酐基团（或其产生的羧基）与硅酸盐片层上的氧原子间的强氢键作用。然后，齐聚物插层后的黏土在强剪切场中与 PP 相接触，若 PP-g-MA 与 PP 的相容性好，二者能在分子水平上相互分散，就可发生黏土的剥离，若二者的混溶性不好，则可能发生相分离而不会剥离。以齐聚物做相容剂，其插层能力与基体树脂的相容性是一对矛盾的影响因素：一方面齐聚物上的极性基团数越多越有利于插层，另一方面极性基团数越多与 PP 的混溶性越差，因而应相互权衡才能获得分散均匀的纳米复合材料。结果表明，随着 PP-g-MA/黏土用量比率的增大，黏土粒子变得越来越小，且分散更均一，说明 PP-g-MA 可提高黏土在 PP 基体中的分散性。P. Reichert 以 PP-g-MA 齐聚物作相容剂，研究了插层剂烷基铵碳链长度 n 对插层的影响，结果表明 $n=4$ 时形成传统填充型的复合材料，$n=12$、16、18 时则已有剥离存在，作者还用原子力显微镜研究了无机粒子的分散情况，为了完全剥离和提高单一分散纳米粒子的稳定性，在黏土和 PP 界面间形成氢键以及共价键、疏水相互作用和离子键对于加工中应力的传递是十分必要的。如分别用 C-18、C-13 和 2C-13 的铵盐作插层剂，形成的都是插层结构，其中 C-18 铵盐最有利于插层的进行。

不用齐聚物，而直接用 PP-g-MA 作为相容剂与有机黏土熔融共混也可制得剥离型纳米复合材料，或许是比用齐聚物更好的选择。图 16.1-15 为用 PP-g-MA 作相容剂，有机黏土在 PP 基体中的分散过程示意图。

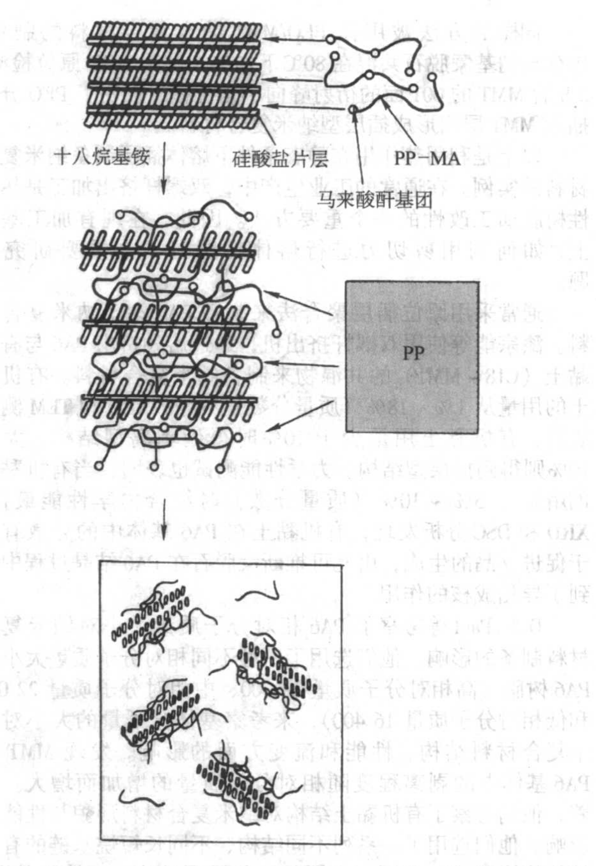


图 16.1-15　PP-g-MA 作相容剂，有机黏土在 PP 基体中的分散过程示意图

通常，环氧与黏土复合易形成剥离型黏土，受此启发，H. Ishida 在 PP 和有机黏土之外再加入环氧单体作为膨胀剂，使黏土层间距增大，相互作用减弱，有助于 PP 进入黏土片层间。

（3）插层剂的用量

唐涛等制备了一系列的有机黏土，有机插层剂的用量按照 MMT 离子交换容量的 0.6 到 2.5 倍不等，分别与马来酸酐接枝 PP 共混。通过 XRD 和 TEM 表征，发现随着有机插层剂用量的增加，MMT 的插层剥离效果变差了。当有机插层剂的用量略低于 MMT 离子交换浓度时，MMT 片层在基体中的分散效果最好。

其他的一些聚合物基纳米复合材料也可通过熔体插层法制备，例如聚乙烯（PE）、聚碳酸酯（PC）、聚酯（PET）、聚氯乙烯（PVC）等。

3　PCN 纳米复合材料的理论模型和结构分类

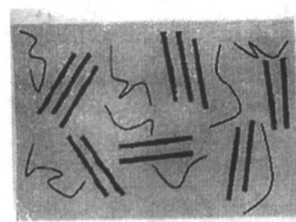
3.1　PCN 纳米复合材料的理论模型

目前对黏土在聚合物中的微观分散模型的研究主要使用经典的体积排除理论，假定 PCN 材料中层状硅酸盐完全是刚性的薄片，与传统理论中对刚性棒状液晶聚合物（向列相液晶）分散形态的分析相类似。采用这一理论，可以得出理想分散条件下不同黏土浓度在聚合物中的微观形态特征。在低浓度下，黏土片层的距离足够大，可以认为相互不影响，体系表现出各向同性特征；当浓度升高，达到临界浓度以上时，体系会出现类似液晶的有序结构。对蒙脱石来说，当片层长度为 500 nm，厚度为 1 nm 时，可以容易计算出能够形

成有序结构的临界体积浓度为 0.2%，换算出质量分数为 0.5%。即在理论上很小的浓度下即可观察到黏土的类似于液晶态的有序结构。此外，通过这一理论，还可以计算出不同体积分数下层状硅酸盐片层完全规则排列时的层间距，如对于全剥离的情况，在体积分数分别为 1% 和 4% 时黏土片层的平均间距分别为 100 nm 和 25 nm，显然，上述范围已经达到了聚合物分子链的旋转半径的量级，黏土的存在会对聚合物的链行为产生影响，如链的热运动和结晶行为产生影响。这也是 PCN 纳米复合材料区别于其他复合材料的重要特征。目前针对黏土插层和 PCN 纳米复合材料理论模型的研究主要采用平均场理论、格子模型、Onsager 理论、自洽场理论和分子模拟方法等。

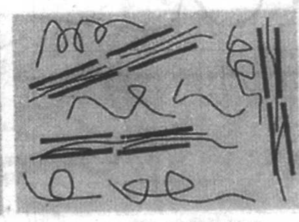
3.2　PCN 纳米复合材料的结构分类

根据黏土在聚合物中的分散状态，热力学稳定的 PCN 复合体系通常分为四类（如图 16.1-16）：（a）相分离体系（immisible microcomposites）：黏土在聚合物中以大尺寸团聚体的形式存在，无机层状化合物简单混合于聚合物基体中，两者存在明显的相分离，无机物仍然保持原有的结构，聚合物分子链不插层进入黏土片层间；（b）插层结构体系（intercalated nanocomposites）：聚合物高分子链插入硅酸盐片层中，一般来说硅酸盐层间距扩大的距离介于 1 ~ 4nm 之间，并保留几十个片层的有序结构；（c）絮凝结构体系（intercalated-and -flocculated nanocomposites）：本质上与插层体系类似，但是由于黏土片层边缘羟基的相互作用导致产生搭桥现象；（d）剥离体系（exfoliated nanocomposites）：在剥离结构体系中硅酸盐片层以纳米单片尺度分散于聚合物中，片层之间处于宏观无序或局部有序状态。剥离体系又分为部分插层部分剥离体系，有序剥离体系和无序剥离体系等。上述体系中，（a）为常规复合材料，（b）、（c）、（d）为纳米复合材料。实际中得到的 PCN 纳米复合材料，受加工条件和热历史等多种因素的影响，其实际微观结构形态往往具有多分散性和微观各向异性，如同一材料中出现插层结构和剥离结构，出现纳米级（1 ~ 100 nm），亚微米级（100 ~ 500 nm）的分散区域和状态等。



(a) 相分离体系

(b) 插层结构体系


(c) 插层絮凝结构体系

(d) 剥离结构体系

图 16.1-16　四类热力学稳定的聚合物/层状硅酸盐复合材料示意图

4　PCN 纳米复合材料的结构表征

广角 X 射线衍射（Wide-angle X-ray Diffraction，WAXD）和透射电镜（Transmission Electron Microscopy，TEM）被广泛用来表征 PCN 纳米复合材料中黏土的微观结构。在实际应用中，通常 WAXD 和 TEM 两种方法相互结合来共同表征 PCN 纳米复合材料结构。

WAXD 其原理如图 16.1-17 所示。

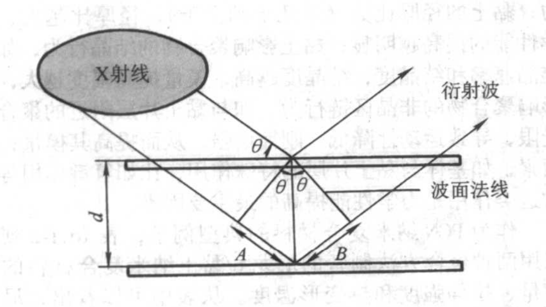


图 16.1-17　WAXD 测量 MMT 层间距原理

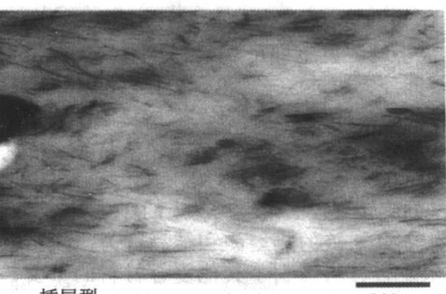
由布拉格定律（Bragg law），可得：

$$n\lambda = 2d\sin\theta \tag{16.1-4}$$

式中，λ 为波长；θ 为入射角；d 为层间距；n 为自然数。

利用这一公式，我们就可以根据 X 射线衍射谱图中 001 面的衍射峰出现的位置，计算出蒙脱石片层之间的平均间距。WAXD 的特点是操作简便，实用快速。根据在聚合物基体中分散黏土片层的基本衍射峰的位置、形状和强度，初步可以确定黏土的微观结构：不相容微米分散结构，纳米插层结构或剥离结构。此外，利用 WAXD 技术还可以研究聚合物熔体插层的动力学过程。当 WAXD 谱图中存在明显的无机蒙脱石（001）面的特征衍射峰时，表明蒙脱石是以微米方式分散在聚合物中，聚合物分子链没有进入蒙脱石片层间。在插层结构的 PCN 纳米复合材料中，其 WAXD 谱图上反映蒙脱石（001）面的特征衍射峰将向小角度移动，对应的蒙脱石层间距会增大。而在剥离结构的 PCN 纳米复合材料中，其 WAXD 谱图上反映蒙脱石（001）面的特征衍射峰将消失。必须指出的是，当黏土含量较低时（如质量分数 2% 以下），有时观测不到蒙脱石（映 001）面的特征衍射峰，但这并不能说明黏土达到完全剥离的状态，只是由于受 WAXD 灵敏度的影响，蒙脱石（001）面的特征衍射强度太弱而没有检测到，实际情况可能是黏土甚至根本没有分散或只是插层结构。另一方面，WAXD 是对所测试到的黏土进行平均以后得到的谱图，所以不能反映黏土在聚合物基体中的空间分布情况和结构上的不均一性。特别是不能充分反映黏土部分剥离或部分插层的情况，黏土特征衍射峰的变宽和衍射强度的降低与结构的量化关系很难确定。TEM 作为一种直观观察手段，可以直接观察到黏土的内部层间结构、插层型结构黏土和剥离型结构黏土在聚合物基体的分散状态、以及不同相的空间分布、取向和结构缺陷等等。TEM 的缺点一是制样困难，二是观测具有时间依赖性。某些聚合物样品如低密度聚乙烯在受到高压电子束照射时会在很短的时间内顺坏。图 16.1-18 表示了各种纳米复合材料的典型结构的 WAXD 谱图和 TEM 照片。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET



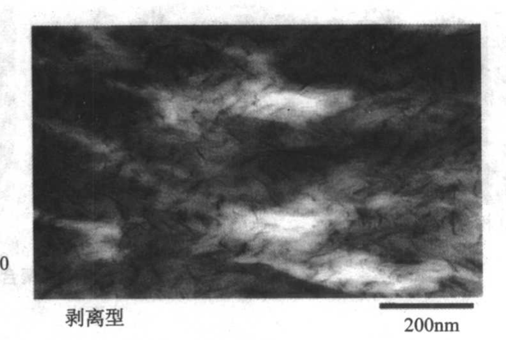


图 16.1-18　三类 PCN 纳米复合材料的 WAXD 曲线和 TEM 图像

由于 WAXD 测试手段无法观测到较大尺度上的结构细节，如在插层型纳米复合材料中，当层间距超过 6 ~ 7 nm，或在剥离型纳米复合材料中存在黏土的有序态结构时，WAXD 无法提供有用的信息，而小角 X 射线散射（Small Angle X - ray Scattering，SAXS）和中子散射可以获得较大尺度上的结构信息，包括黏土的大层间距、长程有序态结构和聚合物的晶体片晶尺寸等等。此外，对大尺度上的结构研究和取向态研究还采用了 2D SAXS 和 2D WAXD 技术。固体核磁共振技术 NMR 也被用来得到关于黏土形貌、表面化学，特别是作为研究黏土剥离过程动力学和量化黏土在聚合物中剥离程度的一种有用的方法。红外光谱法（FT - IR）以及拉曼（Raman）光谱法都可以用来表征 PCN 纳米复合材料的结构。

5　PCN 纳米复合材料的性能

与传统的聚合物复合材料相比，PCN 纳米复合材料具有很多优点。由于硅酸盐单片层的厚度只有 1 nm 左右，径厚比（aspect ratio）比较大（从几十到上千），当以理想的单片层分散时，巨大的比表面积以及与基体强的界面相互作用，使 PCN 纳米复合材料的性能优于相同组分宏观或微观复合材料的物理力学性能，甚至表现出某些全新的性能，主要的性能体现在以下几个方面。

5.1　力学性能

PCN 纳米复合材料在力学性能方面主要表现如下。

（1）拉伸性能

PCN 纳米复合材料的拉伸模量和拉伸强度与基体材料相比，都有较大幅度的提高，特别是拉伸弹性模量，提高幅度很大。拉伸性能的提高主要来源于以下因素：作为无机物，黏土片层自身的模量（约 170 GPa）和强度较高；黏土比表面积很大（700 m^2/g），与基体作用力强，能够很好的传递应力；黏土的径厚比大（从几十到上千），径厚比越大，对力学性能的提高越明显；黏土影响聚合物的结晶行为，如提高结晶速率和结晶度，结晶度越高，模量提高幅度越大；黏土影响聚合物的非晶区链行为，如与黏土片层附近的聚合物链受限，导致运动性降低，刚性增强，从而提高其模量；其他因素，如基体与黏土片层的特殊作用，比如氢键作用等，有时这类作用是力学性能提高的最主要因素。

作为 PCN 纳米复合材料的典型例子，表 16.1-2 列出了采用两种聚合方法制备的尼龙 6/黏土纳米复合材料的拉伸模量、拉伸强度和热变形温度。从表中可以看出，尼龙 6/黏土纳米复合材料拉伸性能的改善幅度非常明显。另外，黏土的剥离程度、含量和径厚比以及尼龙 6 的相对分子质量等因素也会影响 PCN 纳米复合材料的拉伸性能，一般来说，剥离程度越高、PCN 黏土含量越多和径厚比越大以及尼龙 6 的相对分子质量越高，黏土对材料的拉伸性能提高的幅度越大。

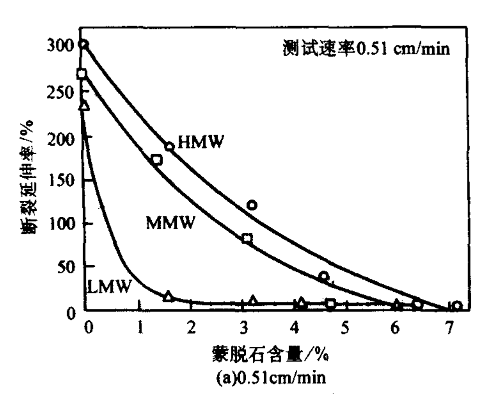
蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

表 16.1-2　尼龙 6 及其纳米复合材料的力学性能

力学性能	测试方法	尼龙 6	NCH① （MMT = 4.7%）	1potNCH （MMT = 4.1%）
拉伸模量/GPa				
23℃	ASTM—D 638M	1.11	1.87	2.25
120℃	JIS—K 7113	0.19	0.61	0.67
拉伸强度/MPa				
23℃	ASTM—D 638M	68.6	97.2	102
120℃	JIS—K 7113	26.6	32.3	34.7
热变形温度/℃ （1.82 MPa）	ASTM—D 648	65	152	160

① 通过原位插层法制备。

尼龙 6/黏土纳米复合材料在拉伸过程中的延展性（断裂伸长率）与拉伸速率、黏土含量和尼龙 6 的相对分子质量有很大关系，如图 16.1-19 所示，低拉伸速率 0.51 cm/min 下，高相对分子质量和中相对分子质量尼龙 6 纳米复合材料的断裂伸长率即使在较高的黏土含量时（质量分数 3% ~ 4%）仍然不错，但高拉伸速率 5.1 cm/min 下，只有较低的黏土含量（质量分数 1%）才能保持合适的断裂伸长率，其他情形下纳米复合材料的断裂伸长率则很低。



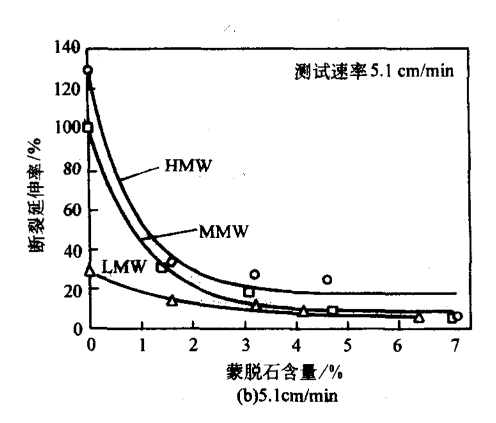
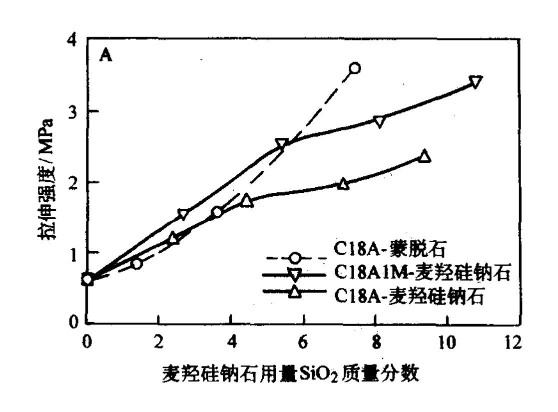


图 16.1-19　蒙脱石含量对不同分子量尼龙 6 纳米复合材料在不同拉伸速率下断裂延伸率的影响
LMW：低分子量；MMW：中分子量；HMW：高分子量

聚丙烯/黏土纳米复合材料的拉伸性能与是否使用相容剂有关，如在含有适量马来酸酐接枝聚丙烯的条件下，聚丙烯/黏土纳米复合材料的拉伸强度和模量也有较大幅度提高，相容剂能促进有机黏土在聚丙烯中的分散与剥离，并得到热力学稳定体系。此外，聚丙烯/黏土纳米复合材料的断裂伸长率可以只下降很少幅度，冲击韧度特别是低温冲击韧度可以得到提高。但值得指出的是，现有的研究结果表明聚丙烯/黏土纳米复合材料的拉伸性能提高幅度远不如尼龙 6 体系大。

纳米黏土在热固性材料中的增强作用比较明显，纳米黏土对环氧树脂拉伸性能的提高幅度与黏土的种类有关，如图 16.1-20 所示，三种黏土中蒙脱石的效果最好，这与蒙脱石的阳离子交换容量低于另外两种黏土有关。另外插层剂的种类对纳米黏土对热固性型树脂的增强作用影响很大，一般来说，含有能够提高基体与黏土作用力的官能团如羟基和羧基的插层剂增强效果更明显。



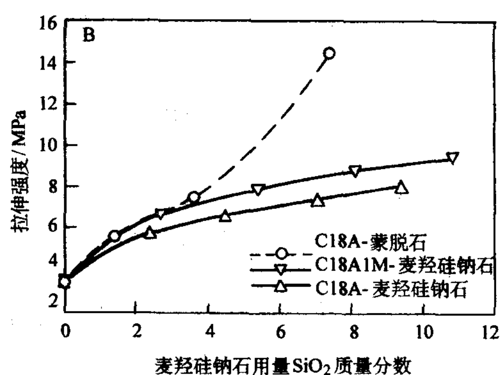


图 16.1-20　黏土和插层剂对环氧/层状硅酸盐纳米复合材料性能的影响层状硅酸盐含量是样品在空气中 650℃下煅烧 4 h 后的残余量

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

(2) 弯曲性能

PCN纳米复合材料的弯曲强度和弯曲模量总体上与拉伸性能相似，表16.1-3为聚乳酸（PLA）及其不同黏土含量纳米复合材料的弯曲性能特点。

表16.1-3　聚乳酸及聚乳酸/蒙脱石纳米复合材料性能比较
（蒙脱石采用十八烷基三甲基铵改性；PLACN为聚乳酸/蒙脱石纳米复合材料，其后数字为蒙脱石百分含量）

材料性能	PLA	PLACN4	PLACN5	PLACN7
弯曲模量/GPa	4.8	5.5	5.6	5.8
弯曲强度/MPa	86	134	122	105
断裂形变/%	1.9	3.1	2.6	2

5.2　热变形温度

热变形温度反映材料在负荷条件下的抗形变能力。纳米黏土的加入对聚合物材料的热变形温度的提高特别突出，特别需要指出的是，这种提高幅度是采用常规无机填料无法达到的。在尼龙6基体中，一步聚合法制备的4.1%黏土含量（质量分数）的尼龙6/黏土纳米复合材料的热变形温度可以很高，在1.85 MPa载荷下热变形温度可达160℃，而普通尼龙6只有65℃左右。中科院化学所采用熔体共混法制备的5%黏土含量（质量分数）剥离型尼龙66/黏土纳米复合材料的热变形温度可达到168℃。黏土的加入对尼龙基体的结晶度影响较小，尼龙/黏土纳米复合材料的高热变形温度主要来源于黏土与尼龙基体的强的氢键作用，另外，尼龙6/黏土纳米复合材料的热变形温度还与黏土的径厚比有关，径厚比越大，热变形温度越高。

其他PCN纳米复合材料的热变形温度也有不同程度的提高，有文献报道，在0.46 MPa载荷下，采用含氟表面剂分子处理后的蒙脱石与聚丙烯制备的纳米复合材料，其热变形温度由纯聚丙烯的109℃提高到144℃左右（含质量分数3%有机黏土），提高幅度很大。

5.3　耐热性能

一般聚合物材料的耐热性能由热失重方法测定（TGA），即反映材料因降解挥发的失重与温度关系的特征。从TGA测定结果来看，一般PCN纳米复合材料的耐热性能均高于复合前的聚合物纯料。图16.1-21是聚己内酯（PCL）及其黏土纳米复合材料的TGA图，从图中可以看出，即使添加很少量的纳米黏土，其热分解温度也会大幅度提高。在其他PCN纳米复合材料中，热分解温度也会有不同程度的提高。一般认为，由于层状无机物夹层是一种受限体系，聚合物分子被束缚在无机物夹层中，分子链的转动和平动以及长链段的运动都受到极大的阻滞，所以含有层状纳米粒子的聚合物纳米复合材料显示出优良的耐热性和热稳定性。PCN纳米复合材料耐热性的提高还来自于以下因素：一是黏土片层本身对热的阻隔、对氧气等气体的阻隔和对降解挥发性物质的阻隔作用，二是在材料分解过程中，含有纳米黏土的聚合物更容易形成含硅酸盐的阻隔性碳层，从而起到阻隔作用。

值得指出的是，在一些PCN纳米复合材料的降解初始阶段，如聚丙烯和聚氯乙烯的黏土纳米复合材料中，由于黏土本身和有机化插层剂降解产生的酸性活性点在降解初始阶段起到了催化作用，提高了自由基的生成速度，故而初级阶段的降解速度更快，温度更低。从图16.1-22中可以看出在摄氏200度下PVC纳米复合材料的热降解速率比纯PVC

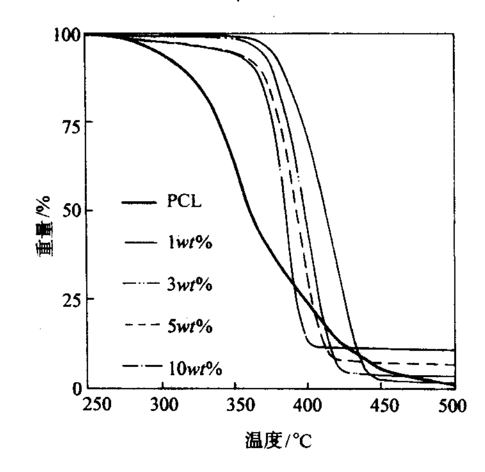


图16.1-21　聚己内酯及其纳米复合材料在空气中的热失重曲线

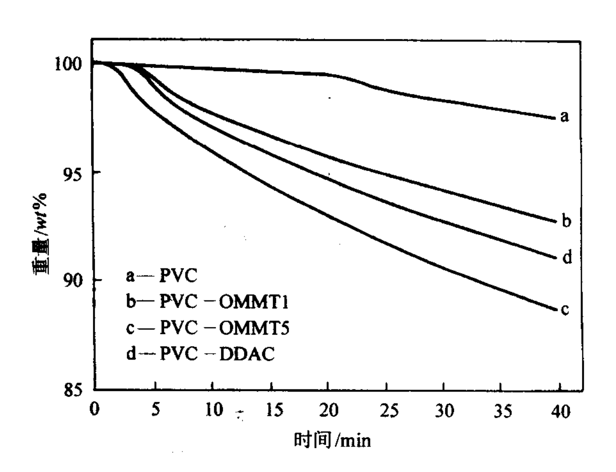


图16.1-22　聚氯乙烯及其纳米复合材料在空气中的恒温热失重曲线
温度：200℃；OMMT：有机改性蒙脱石；DDAC：双甲基双十二烷基铵盐

要快得多。正是因为上述原因，聚丙烯和聚氯乙烯的黏土纳米复合材料在加工过程中，特别容易发黄变色，也更容易产生光氧老化和热氧老化，要引起重视。

5.4　燃烧性能

用于衡量材料的阻燃性能的实验室方法是锥形量热法。锥形量热法的典型的实验方法是将样品暴露于给定的热通量下，得到热释放速率（HRR）和质量损失速率等参数随时间的变化曲线。使用锥形量热法研究PCN纳米复合材料阻燃性能够得到定量的数据。表16.1-4是不同PCN纳米复合材料的锥形量热性能。

从表中可以看出，PCN纳米复合材料在阻燃方面最大的特点是降低了热释放速率，包括最大热释放速率和平均热释放速率。在其他方面的特征则规律性不强。Gilman还研究了聚丙烯和聚苯乙烯层状硅酸盐纳米复合材料的阻燃机理，认为PCN纳米复合材料具有阻燃性的原因在于燃烧过程中纳米复合材料的剥离或插层结构坍塌在材料的表面形成含硅酸盐的炭化层。这种多层的硅酸盐结构作为隔热和物质传输阻碍层降低了可挥发性降解产物的向外扩散速率和氧气的输运速率，由此增加了阻燃性。

表 16.1-4　几种 PCN 纳米复合材料的锥形量热性能

样品(结构)	残余率 (±0.5)/%	HRR 峰值 /kW·m^{-2} (Δ/%)	HRR 均值 /kW·m^{-2}/ (Δ/%)	H_c 均值 /MJ·kg^{-1}	SEA 均值 /m^2·kg^{-1}	CO 产率 /kg·kg^{-1}
N6	1	1 010	603	27	197	0.01
N6 纳米复合材料 2%(剥离型)	3	686(32)	390(35)	27	271	0.01
N6 纳米复合材料 5%(剥离型)	6	378(63)	304(50)	27	296	0.02
PS	0	1 120	703	29	1 460	0.09
PS 硅酸盐复合材料 3%(相分离型)	3	1 080	715	29	1 840	0.09
PS 纳米复合材料 3%(插压型/剥离型)	4	567(48)	444(38)	27	1 730	0.08
PSw/DBDPO/Sb_2O_3)30%	3	491(56)	318(54)	11	2 580	0.14
Pp-g-MA	5	1 525	536	39	704	0.02
Pp-g-MA 纳米复合材料 2%(插层型/剥离型)	6	450(70)	322(40)	44	1 028	0.02
Pp-g-MA 纳米复合材料 4%(插层型/剥离型)	12	381(75)	275(49)	44	968	0.02

注：HRR—热释放速率；H_c—比燃烧热；SEA—比消光面积；DBDPO—十溴二苯醚；PPg-MA—马来酸酐接枝聚丙烯；所有数据均在热流量为 35 kW/m^2 测得，CO 产率和 H_c 数据误差在 ±15%以内，其它数据误差在 ±10%以内。

评价聚合物材料阻燃性的工业标准一般是直接进行点燃试验，如美国的 UL94 标准和中国的 GB 4609－1984 标准等。直接点燃试验表明，现有的 PCN 纳米复合材料还无法达到完全阻燃等级如 V0 级，而且在某种程度上黏土会使复合材料的点燃时间缩短。尽管如此，将纳米黏土与传统阻燃剂复合，可以有效降低阻燃剂的用量，在保持材料阻燃性能的同时，减少材料在加工性和力学性能上的损失。Nanocor 公司的研究表明，在 EVA/$Mg(OH)_2$ 体系中，加入 3% 的纳米黏土，可使$Mg(OH)_2$ 的用量从 60% 下降到 50%，从而保持较好的材料加工性；而在 PP/DBDPO/Sb_2O_3 体系中，加入 6% 的纳米黏土，DBDPO（十溴二苯醚）从 20% 下降到 15%，Sb_2O_3 从 6.7% 下降到 5%，从而降低材料的毒性；两种材料都能保持 UL－94 V－0 的阻燃级别。德国 Süd－Chemie 公司的 Nanofil 也有阻燃级纳米黏土产品。

5.5　气液阻隔性能

与未填充的聚合物和传统机械共混得到的复合物相比，PCN 纳米复合材料在提高力学性能和耐热性能的同时，还使材料的气体和液体阻隔性能得到了明显的改善，这主要是因为具有大的径厚比的硅酸盐片层均匀地分散在聚合物基体之中，使得气体或液体小分子在聚合物基体中的扩散运动必须绕过这些片层，因此增加了气体、液体分子在聚合物基体中的扩散路径，提高了聚合物材料对气体和液体的阻隔性能。其机理可以由图 16.1-23 进行简单表示。

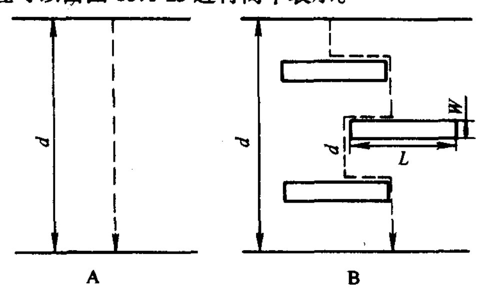


图 16.1-23　PCN 纳米复合材料渗透路线模型

某一种聚合物薄膜（如 PA6、PET 等），A 表示未填充层状硅酸盐的普通薄膜，B 表示添加层状硅酸盐后得到的 PCN 纳米复合材料薄膜。A 材料中由于未添加层状硅酸盐，气液小分子很容易经由聚合物分子链之间的自由空间从一侧渗透到另一侧，因此其气液阻隔性能不佳。

B 材料中层状硅酸盐的片层以纳米尺度均匀分散在基体之中，所以气液小分子渗透时必须绕过这些片状无机相，等效的路径被大大加长了。假定薄膜的厚度为 d，层状硅酸盐的片层宽度为 L，厚度为 W。在纯聚合物薄膜中，气液小分子穿越薄膜的路径长度约等于薄膜的厚度 d。在 PCN 纳米复合材料薄膜中，气液小分子穿越薄膜的路径长度可以利用下式进行简单地估算：

$$d' = d + d\frac{LV_f}{W} \tag{16.1-5}$$

式中，V_f 为 PCN 纳米复合材料薄膜中层状硅酸盐的体积分数。

层状硅酸盐的片层宽度约为 100 nm，厚度约为 1 nm，层状硅酸盐在 PCN 纳米复合材料中的体积分数，比较合理的数值往往介于 1%～10% 之间。根据这些数据，很容易估算出气液小分子在渗透薄膜时所需走过的路径。例如：当仅仅添加 1% 的层状硅酸盐时，根据上述公式可以得到：$d' = 1.5d$，气液小分子在穿越聚合物薄膜时的等效路径就已经增加到了原来的 1.5 倍。

由于聚合物在溶剂中的溶胀、溶解也是通过溶剂小分子逐渐渗透到分子链之间，增加其自由体积并最终破坏分子链之间的联系来实现的。因此根据以上的机理，PCN 纳米复合材料同样可以提高聚合物材料的耐溶剂性能。

5.6　离子导电性能

PCN 纳米复合材料有可能被用于制备高离子传输特性即高离子电导率的聚合物复合物，这类材料在电化学器件中有应用前景。R. A. Vaia 等研究发现，将 PEO 分子插层到黏土层间制备 PEO/黏土纳米复合材料可以提高离子电导率。例如采用熔体插层法将 PEO（质量分数 40%）插层到 Li^+－

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

MMT（质量分数60%）中时，可以得到比通常的PEO/LiBF4复合物更高的室温离子电导率和更稳定的低温离子电导率，这是因为当PEO分子插层到黏土片层中时会处于非晶状态，消除了结晶相的存在，而结晶相没有离子电导性，使得其可能成为新的固体电解质材料。

5.7　光学性能

传统聚合物基复合材料大都是不透明的，这是因为在其中所添加的填充颗粒或纤维尺寸远远大于可见光波的波长。可见光无法经过聚合物-填充材料的界面而继续沿直线传播。在PCN纳米复合材料中，当黏土的分散性较差时，如插层结构中片层聚集体较厚时会影响透明度，但是当黏土以1 nm厚度分散在聚合物中时，所得到的PCN纳米复合材料在可见光区域应该是透明的。如图16.1-24中PVA/Na^+-MMT纳米复合材料与纯PVA材料相比，仍然保留很高的透明性，黏土片层对可见光区域的光谱没有影响，只是在紫外光部分因为散射和吸收，紫外光的透过率降低，这是由于黏土的长度和宽度较大造成的。另外，黏土还会通过影响结晶聚合物的结晶度、结晶形态和晶体尺寸影响最终产物的透明性，如图16.1-25剥离型的尼龙6/蒙脱石纳米复合材料中，蒙脱石不仅不会影响对可见光的透过率，反而使其具有更好的透明性，这是因为纳米蒙脱石降低了尼龙6的球晶尺寸，但PET/蒙脱石纳米复合材料的透明度却有明显下降，这是由于蒙脱石的加入致使聚合物的结晶度提高所致。

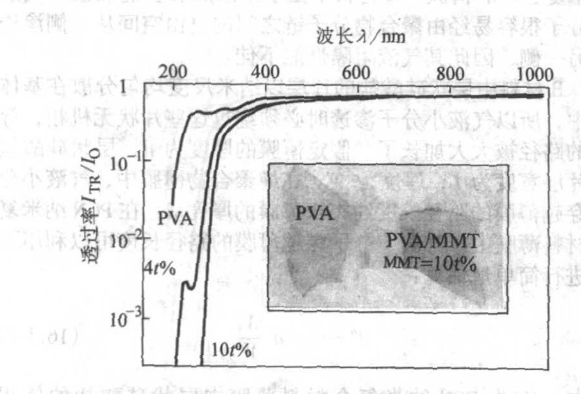


图16.1-24　聚乙烯醇及其纳米复合材料的紫外-可见光透射光谱

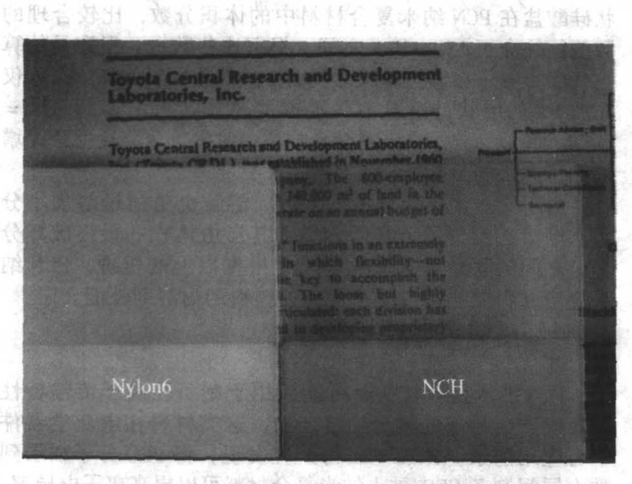


图16.1-25　尼龙6和尼龙6/黏土纳米复合材料透明度比较

5.8　PCN纳米复合材料生物降解性

PCN纳米复合材料近来比较有意义的进展表现在生物可降解聚合物与黏土实现纳米复合后能够提高聚合物的生物降解速率。Tetto首次报道了PCL/OMMT纳米复合材料与纯PCL相比具有更好的生物降解性，并认为这可能与OMMT在PCL的生物降解过程中起到催化作用有关。Ray等的研究发现，普通PLA在降解环境中60天后只是破坏成几乎没有任何机械强度的粉末，而PLA/黏土纳米复合材料则在同等条件下完全消失。PLA/黏土纳米复合材料生物降解速率提高的原因可能是因为黏土片层侧面的羟基促进了PLA的异相水解过程。如果采用人工合成的没有侧羟基的云母，其降解规律与纯PLA没有明显区别。很多生物降解聚合物材料如聚己内酯、聚乳酸、聚丙交酯的力学性能和耐热性比较低，加入纳米黏土成分后，如既能提高其强度、模量和耐热性，又可以加速它们的生物降解进程，将促进生物可降解聚合物材料的实际应用，有利于减少白色污染。

5.9　流变学性能

在材料的线性黏弹性能方面，热塑性聚合物本体的动态流变学特征一般表现为类液态特征，典型的数学规律为$G' \propto \omega^2$和$G'' \propto \omega^1$，其中ω为剪切速率，G'为储能模量，G''为损耗模量。对包括PA6、PCL、PS以及PP插层或剥离的纳米复合材料的动态振荡剪切测试结果表明，聚合物纳米复合材料的流变特征仍然由聚合物基体决定，但是明显区别于纯聚合物，纳米复合材料的流变参数G'和G''与ω的正比指数关系分别小于纯聚合物的2和1的关系，而2和1的关系对应的是非交联的聚合物熔体。聚合物纳米复合材料表现出的G'和G''与ω的正比指数关系反映了黏土在聚合物熔体中起到了交联网的作用，即表现出类固态特征，插层和剥离黏土纳米复合材料之间的差别比较小。类固态行为产生的直接原因来源于复合材料中黏土的相互作用，如插层黏土堆集的絮凝结构或形成的轮廓球的逾渗结构，黏土片层的逾渗网络结构等。

在材料的非线性动态特征上，PCN纳米复合材料的结构应变依赖性增强，如表现出更强的非牛顿流体特征，发生明显的剪切变稀现象等。图16.1-26表示120℃下丁苯橡胶（PBS）及其纳米复合材料材料的流变规律。纯PBS表现出近似于牛顿流体特征，但其纳米复合材料表现出非牛顿流体特征，在非常低的剪切速率下，纳米复合材料表现出剪切变稠的特点，但在高剪切速率表现出明显的剪切变稀的规律，这说明纳米黏土片层在高剪切速率下存在明显的流动取向特征。

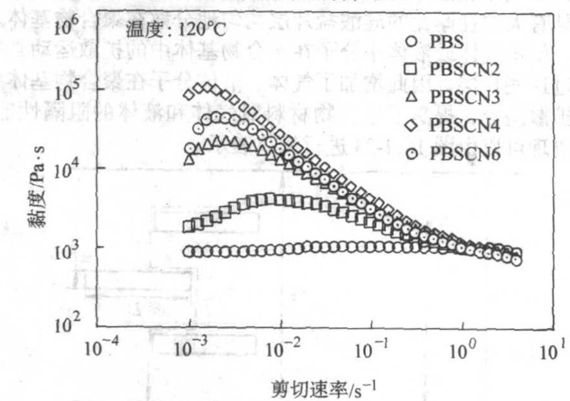


图16.1-26　丁苯橡胶及其纳米复合材料的剪切粘度与剪切速率的关系曲线

PBSCN：丁苯橡胶/黏土纳米复合材料；2,3,4,6：黏土含量（%）

5.10　其他性能

PCN 纳米复合材料在其他性能上也有特别表现，如在降低材料对液体或气体透过率的同时，还能降低材料对溶剂的吸收性；改善材料的表面性能，提高材料的表面硬度、耐划伤性和耐磨性等。

在功能性方面，聚苯胺（PANI）/黏土纳米复合材料在电流变敏感材料，液晶/黏土纳米复合材料在制备更稳定的具有双稳态和光电可逆效应的光电器件，在航空耐烧蚀材料等领域也可能发挥作用，在染料稳定性方面，由于黏土纳米片层具有抗紫外能力，荷兰 TNO - TPD 的研究表明，聚乙烯/亚甲蓝薄膜经 176 h 紫外光辐照后几乎完全脱色，而添加纳米黏土后仍能保持鲜艳的色彩。

6　PCN 纳米复合材料应用情况、前景与展望

对大部分 PCN 纳米复合材料来讲，其性能上的主要优势有：

1）PCN 纳米复合材料由于填充量少，与传统复合材料相比密度较小；

2）PCN 纳米复合材料与未复合的聚合物材料和相同填充量的普通复合材料相比，具有更好的力学性能，如更高的拉伸强度、抗弯强度、剪切强度、弹性模量和弯曲模量等；

3）PCN 纳米复合材料表现出更高的热稳定性，如较高温度下仍保持好的力学性能，具有高的热变形温度和高的热分解温度等；

4）PCN 纳米复合材料特别表现出比未复合前的聚合物更好的阻燃性能，如在燃烧过程中降低热释放速率，材料表面更容易形成碳层，从而起到隔绝物质传递和热量传递的作用；与其他传统阻燃剂复合使用，在达到相同阻燃等级时，可以减少传统阻燃剂如含卤阻燃剂的用量；

5）由于纳米黏土的阻隔性和增加了小分子的扩散路径，PCN 纳米复合材料表现出比未复合前的聚合物小得多的小分子气体透过率，如 O_2，H_2O，He，CO_2 和乙酸乙酯等有机气体，同时，PCN 材料也能提高材料的抗溶剂能力；

6）在热塑性聚合物材料中，PCN 纳米复合材料比传统玻璃纤维和碳纤维增强复合材料具有更好的加工性能，如对双螺杆挤出机的磨损要小得多；

7）PCN 纳米复合材料往往还表现出其他独特的性能，如降低材料制品的翘曲性，提高表面硬度、耐磨性和耐划痕性，改善表面粗糙度和提高视觉美感，以及增加材料表面的可印刷性等；

8）对某些可降解聚合物材料来说，有机黏土的存在提高了材料力学性能，加大了生物降解高分子的降解速率。

PCN 纳米复合材料的实际应用已经开始，如尼龙 6/黏土纳米复合材料，1990 年代初期，TCRDL 的成果被宇部兴产公司产业化，采用插层聚合法制备，纳米成分是天然黏土蒙脱石，产品牌号主要有注射级的 1015C2 和流延薄膜级的 1022C2、1022CM1，另外还有共聚级的 5034C2 等。1996 年，日本 Unitika 公司建立了一条产能为 5000t/a 的聚合生产线，推出了注射级 PA6/黏土纳米复合材料 M1030D。由于使用了合成黏土，所以树脂的颜色较浅。后来又相继推出了一些裁熔融插层纳米复合技术制备的 PA6/黏土纳米复合材料，如美国的 Allied Signal（后并入 Honeywell）、RTP 和德国 Bayer 公司等。在国内，中科院化学所发明了“一步法”插层聚合 PA6/黏土纳米复合材料制备技术，采用熔融插层纳米复合法也获得了成功，目前巴陵石化技术中心采用聚合法制备了尼龙 6/黏土纳米复合材料工程塑料。尼龙 6/黏土纳米复合材料主要用于生产汽车部件和食品包装材料。在尼龙 66/黏土纳米复合材料材料领域，中科院化学所使用特殊设计的有机化试剂处理黏土，采用熔融插层纳米复合技术成功制备了尼龙 66/黏土纳米复合材料，纳米复合材料的拉伸和弯曲性能、热变形温度比纯尼龙 66 树脂有了很大的改善，并能保持纯树脂的冲击性能，纳米尼龙 66 材料可以单独使用，作为普通尼龙 66 的高端替代品，还可以进一步与玻纤或其他改性材料复合制备更高性能的复合材料。该项研究成果已在辽阳石油化纤公司实现产业化，由辽化工程塑料公司组织实施生产和销售。

在聚丙烯/黏土纳米复合材料方面，1997 年通用汽车公司（GM）、Montell（即后来的 Basell）与 Southern Clay 公司开始合作开发汽车用聚丙烯/黏土纳米复合材料，2001 年 GM 宣布在其 2002 款 GMC Astro 和 Chevrolet Safari 两种箱式小货车上开始使用热塑性聚丙烯纳米复合材料（纳米 TPO）的部件（包括踏板、保险杠与仪表板等），所用纳米 TPO 树脂由 Basell 公司提供（目前似无公开销售），纳米黏土来自 Southern Clay Products，制品由 Blackhawk Automotive Plastics 公司注塑成形；目前，GM 又将纳米 TPO 应用于其 2004 款 Chevrolet Impala 型轿车。使用纳米 TPO 最突出的优点是减重（达 7% ~20%），低温冲击性能、产品外观和尺寸稳定性都有所改善，其加工性如涂装性、模内涂色性、涂料接着性和涂装耐久性均与未填充树脂近似。现在 GM 公司每年使用 54 万英磅（245 t）TPO 纳米复合材料，是目前使用该聚合物纳米复合材料的最大单一用户，据称若全部使用纳米复合材料，GM 每年将可节省 1 000 万美元。另据报道，美国 PolyOne 和 Noble Polymers 也分别使用 Nanocor 的纳米黏土，各自推出了自己的纳米聚丙烯产品，后者的产品〔Forte（r）35CPP091，黏土含量 6%〕已用于本田汽车的 2004 款 Accura TL 型轿车，替代 30% 玻纤增强的聚丙烯。

目前国际上已经出现了专门提供用于制备 PCN 纳米复合材料的改性黏土的公司和专门生产 PCN 纳米复合材料的公司，如 Nanocor（http//www.nanocor.com）、Southern Clay Products，Inc.（http：//www.scprod.com）等公司。另一方面 PCN 纳米复合材料在不同聚合物体系的表现不尽相同，在有些性能方面仍有缺陷，在有些聚合物中其性能改善并不明显，归纳起来，目前在应用领域比较明显受到限制和需要改进的地方有以下几点。

① PCN 纳米复合材料虽然力学性能有所提高，但提高的幅度仍有限，无法与大填充量的纤维增强复合材料相比，因此黏土与其他增强材料的多相多组分的复合将是拓展黏土在聚合物材料应用的手段。

② 纳米黏土的引入，对聚合物材料的冲击韧性有影响，在极性材料如尼龙和聚酯中，无法同步实现高模量和高冲击强度，在聚丙烯材料中表现特别，黏土的加入被证明会提高材料的低温冲击韧性，如何实现纳米黏土对极性结晶性聚合物的增韧是研究重点。

③ 纳米黏土的引入，会对材料的环境稳定性造成不利影响，由于黏土自身化学结构的影响，包括黏土本身所含羟基、水分子、过渡金属离子、酸性离子和黏土结晶过程中产生的缺陷等都会造成黏土活性点的形成，另外，改性剂或插层剂的引入，特别是烷基胺盐的引入，在加热过程中会产生 Hofman 降解，所有这些因素，都会引起聚合物分子链的环境稳定性变差，如光氧化、热氧化速率提高，显然，上述影响纳米黏土最终应用的缺陷需要克服。

④ 其他因素，如经济成本因素等。

尽管 PCN 纳米复合材料的研究和开发依然处于热潮中，但实际应用的 PCN 材料量占整个聚合物材料的比例非常低，在统计中几乎可以忽略不计。事实上由于 PCN 纳米复合材料真正应用的数量很少，具体使用量还很难准确统计。但不

容否定的是聚合物纳米复合材料是纳米科技领域最先获得较大市场运用的成果之一，正如整个纳米科技领域一样，其技术成熟和广泛市场应用需要一定的时间，因此需要业内人士的进一步努力。关于 PCN 纳米复合材料的最终应用前景，在工业界仍有很乐观的预测，各种 PCN 纳米复合材料最终能否得到大规模应用将取决于研究进展、技术进步和市场需求。

编写：阳明书（中国科学院化学研究所）

第 2 章　导电功能复合材料

通过掺入导电填料制备导电功能复合材料是一种实用、简便而经济的工业技术。早在 20 世纪 60 年代，国际上就已开始对复合导电高分子材料进行研究，并在 70 年代中期开始了工业化生产和应用。在美国，复合导电高分子材料的需求量每年以 20% ~ 30% 的速度递增，从事这方面研究开发的机构有 200 多家，其他国家的许多科研机构也致力于高分子导电复合材料的研究和开发。

复合导电功能性高分子材料与器件的重要特征是其非线性渗流导电行为和电阻正温度系数（Positive Temperature Coefficient of resistance，PTC）效应，基于 PTC 效应的高分子导电复合材料已经被成功地应用于制备无源的自限温加热电缆[●]和过流保护元件等等器件，利用这种方法生产的复合导电高分子器件已在电子、通信、热控、能源等行业中得到了广泛的应用。本章仅介绍和讨论复合导电功能性的高分子材料与器件。

1　导电粒子填充高分子材料的一般性质

材料的性质（A）可以用它的响应（X）与激励（Y）的比值来表征，即：$A=\partial Y/\partial X$。把具有 A_1 性质的材料与具有 A_2 性质的材料复合，最简单的结果是复合材料的性质具有线性加和性质：$\phi A_1+(1-\phi)A_2=A$，其中 ϕ 为 A_1 相的体积分数。但加和性质并不一定线性，因为复合材料的微结构对复合材料加和性质的影响异常严重。功能复合材料最常见的微结构形式之一是 0－3 型复合，例如导电微粒子（近似为 0 维）填充高分子材料（3 维）所形成的复合导电高分子材料（0－3 型复合），其加和性质在一定微粒子浓度条件下就会表现出非线性的渗流导电现象。

图 16.2-1 所示是以 V_2O_3 粒子（粒径≈5.96 μm）为导电相填充热塑性的聚氯乙烯（PVC）、低密度聚乙烯（LDPE）、高密度聚乙烯（HDPE）以及热固性的环氧树脂（Epoxy，EP）的复合导电高分子材料的电阻率曲线，横坐标是 V_2O_3 粒子的体积分数。尽管基体高分子材料的种类不同，性质不同，但他们分别在不同的导电粒子浓度值附近发生了约 10 个数量级的“绝缘体－电导体”渗流转变，而在渗流转变前后，其电阻率基本不变，或仅非常缓慢地随导电相的浓度线性变化。渗流转变点对应的浓度称为渗流阈值，记做 ϕ_c，这是一个非常重要的特征常数。通过球磨（ball milled）改变初始状态（as produced）V_2O_3 粒子的粒径，再测该复合材料的电阻率曲线，发现其渗流行为出现了变化，较小的填充粒子直径对应了较小的渗流阈值，图 16.2-2。

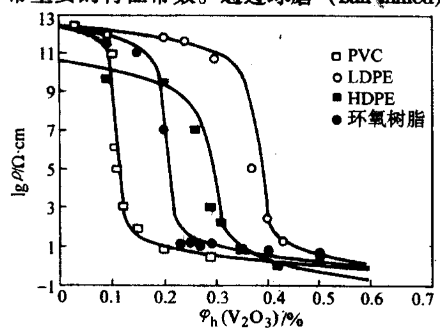


图 16.2-1　V_2O_3 粒子与不同高分子材料组成的 0－3 型导电复合材料的电阻率－粒子浓度曲线，它们都出现了由绝缘体向电导体的渗流转变行为

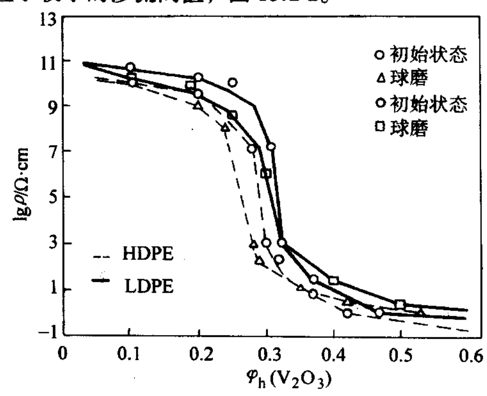


图 16.2-2　V_2O_3 粒子的粒径对复合材料渗流转变行为的影响

V_2O_3 粒子填充的高分子复合材料的一个显著特点是它的电阻-温度曲线上有一个 U 形的双转变现象（图 16.2-3）。分散在高分子材料基体中的 V_2O_3 粒子显然保持了它在 160 K 的反铁磁绝缘体向顺磁导电体的相变转变特征，使我们在高密度聚乙烯（HDPE）/V_2O_3 粒子复合材料的电阻-温度图上，在略低于－100℃的温度处，观察到了这个由高电阻向低电阻的负温度电阻系数（Negative Temperature Coefficient of resistance，NTC）的转变现象，其电阻变化量与复合材料中 V_2O_3 粒子的体积分数成比例。这个复合材料的第二个电阻－温度转变发生在约＋100℃，其电阻值与温度变化成正比，因此是正温度电阻系数（Positive Temperature Coefficient of resistance，PTC）现象（参见图 16.2-3）。它的驱动力来源于高分子材料相的体积膨胀以及复合材料本身的微结构，并且其电阻转变的量值也与 V_2O_3 粒子的体积浓度有关。相比之下，VO_2 粒子填充聚乙烯的反铁磁绝缘体向顺磁导电体的相变转变就弱了许多，但它的正温度系数电阻－温度转变依然非常刚健有力。

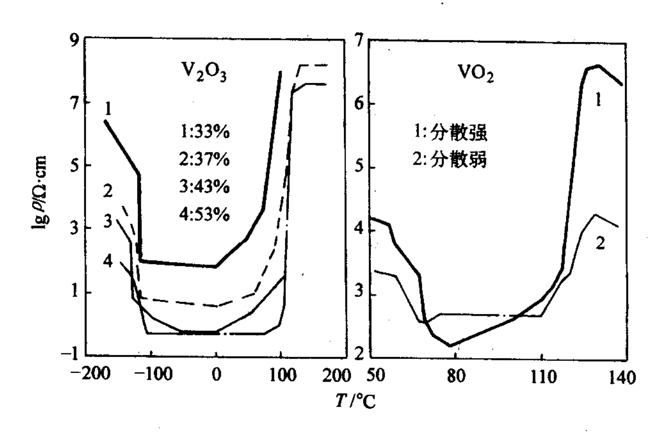


图 16.2-3　V_2O_3 和 VO_2 粒子填充聚乙烯复合材料的双电阻-温度转变现象及其粒子体积浓度对转变行为的影响

●通常的测温回路需要电源，但用复合导电高分子制作的自限温加热电缆却不需要测温回路及其电源，故是一种无源的控温－加热一体化的元件。

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

在复合导电高分子材料中，真正得到大量应用的是炭黑（Carbon Black，CB）填充的导电复合材料。比较 HDPE 分别与 V_2O_3 和 CB 组成的复合体系可知，HDPE/CB 复合系的渗流阈值（图 16.2-4）显然低于 HDPE/V_2O_3 复合系的阈值；而减小 CB 的粒度，则渗流阈值的位置将进一步降低。这个系列试验的相应的材料参数见表 16.2-1。值得提醒的是，炭黑粒子与 V_2O_3 粒子除粒度上的差别外，在粒子性质上也有很大的区别。V_2O_3 粒子的粒径和团聚现象远远大于和弱于炭黑，在高分子基体中的分散性质因此也优于炭黑。

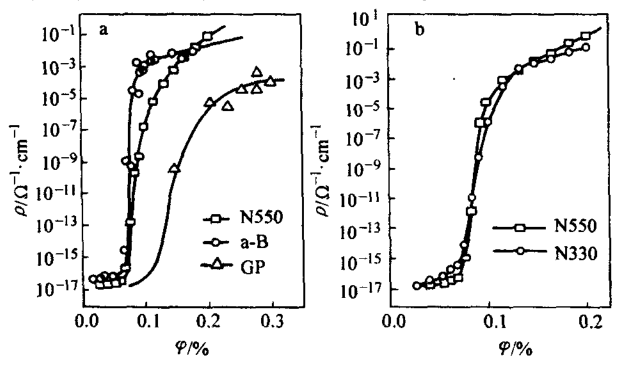


图 16.2-4 不同炭黑（N550 和 a-B）及石墨粒子（GP）填充的高密度聚乙烯 0-3 型复合材料的电导率-粒子体积浓度曲线

表 16.2-1 图 16.2-4 中不同导电填料的基本性质

填充粒子	平均粒径 /nm	BET 表面积 /$m^2\cdot g^{-1}$	碘吸收 /$mg\cdot g^{-1}$	CTAB 表面积 /$m^2\cdot g^{-1}$	DBP 吸收 /$cm^3\cdot g^{-1}$	挥发分/%	pH
乙炔黑（a-B）	42	63	70	—	1.70	6.6	4.3
炭黑 CB/N550	77	43	43	42	1.21	1.2	9.0
炭黑 CB/N330	40	80	82	83	1.02	2.0	9.2
石墨/GP	1 000	—	—	—	—	—	—

2 复合导电行为的一般性描述

非线性的加和渗流现象可以用一个简单的唯象数学方程——通用有效介质方程（General Effective Media Equation，GEM 方程）来描述：

$$\frac{(1-\phi)(\sigma_1^{1/t}-\sigma^{1/t})}{\sigma_1^{1/t}+A\sigma^{1/t}}+\frac{\phi(\sigma_h^{1/t}-\sigma^{1/t})}{\sigma_h^{1/t}+A\sigma^{1/t}}=0 \quad (16.2\text{-}1)$$

式中，$A=(1-\phi_c)\phi_c$；ϕ 为高电导率组分的体积分数；ϕ_c 为高电导率组分的临界体积分数，亦即渗流阈值；$\phi>\phi_c$ 时高电导率组分在复合材料内形成导电网络；σ，σ_1，σ_h 分别为复合材料、低电导率组分和高电导率组分的电导率；指数 t 为一个参数。

GEM 方程源于 McLachlan 等研究者在综合了各种渗流理论和有效介质理论后推导出的数学方程。他们同时还指出，ϕ_c 和 t 通过其他 4 个表征参数 L_ϕ、L_f、L_ϕ、L_ϕ 与复合材料的微结构关联：

$\phi_c=L_\phi/(1-L_f+L_\phi)$对应一致取向的椭球状粒子，

$=m_f/(m_f+m_\phi)$ 对应随机取向的椭球状粒子，

$t=1/(1-L_f+L_\phi)$ 对应一致取向的椭球状粒子，

$=m_\phi m_f/(m_f+m_\phi)$对应随机取向的椭球状粒子，

L_ϕ 和 L_f 分别是高电阻率组分和低电阻率组分的退磁系数，表征了粒子组分在复合材料中的几何形状和沿外电场的取向程度。$L=1/3$ 对应着该组分在复合材料中呈球形存在；如 $L=0$，则组分在复合材料中以纤维或薄片状沿电场方向取向；如 $L=1$，组分将以薄片状垂直于电场方向。m_ϕ 和 m_f 分别为粒子组分在复合材料中随机取向时表征其高电导率组分和低电导率组分椭圆度的参数。

分别将实验得到的复合材料电阻率（$\rho=1/\sigma$）数据与粒子导电相体积分数（ϕ）的数据代进方程（16.2-1），用数学最小二乘法进行三参数或四参数拟合，可以方便地求出 GEM 方程中的四个参数 σ_1、σ_h、ϕ_c 和 t。再根据 ϕ_c 与 L、及 t 与 L 的关系，又可以求得参数 L_ϕ 和 L_f。一个具体的例子见表 16.2-2，它对应的是图 16.2-1 和图 16.2-2，图中的实线即拟合的结果。

表 16.2-2 根据方程（16.2-1）用图 16.2-1 和图 16.2-2 的实验结果三点拟合出的计算结果

材料	$\rho_1/10^8\Omega\cdot m$	ρ_h	t	ϕ_c	L_ϕ	L_f	δ/%
PVC[1]	838	0.037	2.77	0.100	0.030	0.673	1.3
HDPE[1]	3.10	0.037	2.16	0.297	0.138	0.675	2.2
HDPE[2]	2.26	0.092	2.32	0.276	0.119	0.688	1.4
LLDPE[1]	13.5	0.037	2.47	0.324	0.132	0.726	2.5
LLDPE[2]	6.20	0.092	2.65	0.317	0.120	0.743	1.4
LDPE[1]	4.26	0.037	2.78	0.380	0.137	0.777	2.2
Epoxy[1]	172	0.037	1.90	0.261	0.137	0.611	4.3

注：上标 1 表示初始 V_2O_3 粒子直接用于填充（粒径≈5.96 μm），2 表示 V_2O_3 粒子又经球磨（粒径≈1.66 μm）。

尽管 McLachlan 在他们的工作中仔细讨论了 L 和 m 等参数的意义，但用这两个参数来表征导电微结构其实是很勉强的。事实上，复合导电高分子的渗流导电并不出现在一个点（ϕ_c）上，渗流转变历经一个域，域的位置和宽度与复合材料的微结构有关，因此，GEM 方程中的 L、m、以及单一个 ϕ_c 都难以描述如此复杂的渗流导电现象。

定义域的起点为 ϕ_{c1}，对应复合材料从绝缘向非绝缘态转变；而终点为 ϕ_{c2}，对应复合材料进入高电导状态。ϕ_{c1} 和 ϕ_{c2}之间的宽度即为域的宽度（渗流转变区），这里的电导率变化高达几个数量级。域趋向无穷，则回到简单的线性加和关系。表 16.2-3 给出对应图 16.2-4 的相应 ϕ_{c1}和 ϕ_{c2}的取值。

表 16.2-3 图 16.2-4 中各复合材料的渗流转变起点 ϕ_{c1}和终点 ϕ_{c2}

HDPE	2 480 s			5 000 s	
填充粒子	N550	a-B	GP	N550	N330
ϕ_{c1}	0.073	0.066	~0.118	0.076	0.075
ϕ_{c2}	0.128	0.080	0.185	0.112	0.110

显然，$\phi<\phi_{c1}$对应的是 0-3 型复合，导电粒子均匀地分散于基体中，不存在导电"簇（cluster）"的长程序，体系的对称性高。当 $\phi\to\phi_c$ 时，导电粒子可经由聚集体→导电簇→导电骨架→渗流网络等不同的微结构层次而形成 3-3（双连续）连通的电子输运结构。

3 正、负温度系数电阻现象

导电粒子填充高分子材料的 0-3 结构两相材料中常出

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

现渗流阈值附近的正温度系数电阻（Positive Temperature Coefficient of resistance，PTC）现象，见图 16.2-5 和图 16.2-6，这个现象是一个受微结构控制、并与导电填充粒子和高分子基体这两相材料的复合有关的一个新的性质，即所谓的复合材料的功能乘积性质，形式上可以表达为：

$$\text{PTC Effect} = \frac{\Delta V}{\Delta T} \times \frac{\Delta R}{\Delta V} = A \times B = \frac{\Delta R}{\Delta T} = C \quad (16.2\text{-}2)$$

式中的 ΔV 为体积变化；ΔT 为温度变化；ΔR 为电阻的变化；$\Delta V/\Delta T = A$ 为材料的体积热膨胀效应，$\Delta R/\Delta V = B$ 为 0－3型复合材料的粒子填充浓度与材料电阻值的关系。A 与 B 性质的复合导致产生了一个新性质：$\Delta R/\Delta T = C$，即复合材料的依赖于温度的敏感电阻性质，也就是热敏电阻性质，它显然是复合材料的两个原有组分本身所没有的新性质。

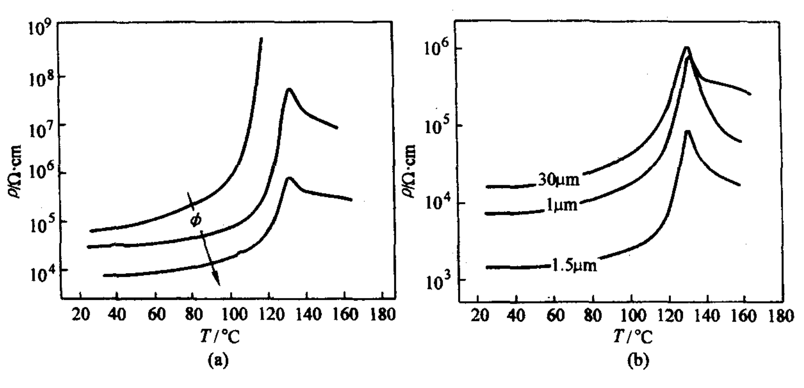


图 16.2-5　石墨粒子填充聚乙烯 0－3 型复合材料的阻－温（$\rho-T$）特性。左为石墨粒子体分数的影响（ϕ = 0.204，0.255 和 0.300），右为石墨粒子粒度的影响（ϕ = 0.300）

图 16.2-5 所示不同体积分数的聚乙烯/石墨（HDPE/GP）复合材料和图 16.2-6 所示聚乙烯/乙炔炭黑（HDPE/a－B）复合材料的阻-温（ρ-T）关系表明，随填料含量的增加，复合材料室温电阻率与阻－温曲线的位置均降低。PTC 转变温度约在 HDPE 基体材料的熔点附近，与填料种类及含量无关。而当温度超过 HDPE 的熔点时，复合材料呈现负温度系数电阻（Negative Temperature Coefficient of resistance，NTC）效应，即电阻随温度的升高而下降。对于相同体积分数的石墨（GP）粒子，粒径大小只影响复合材料的室温电阻率和阻－温曲线的位置，而不显著改变它的 PTC 和 NTC 效应（图 16.2-b）。石墨粒子表面化学成分简单，不含极性基团，也不能形成聚集体，与炭黑结构有很大的不同。但两者与 HDPE 复合后都具有相似的 PTC 和 NTC 效应，说明渗流网络的形成不完全以粒子之间相互作用的强弱为必要条件。图 16.2-5 和图 16.2-6 中粒子填料的参数见表 16.2-1。

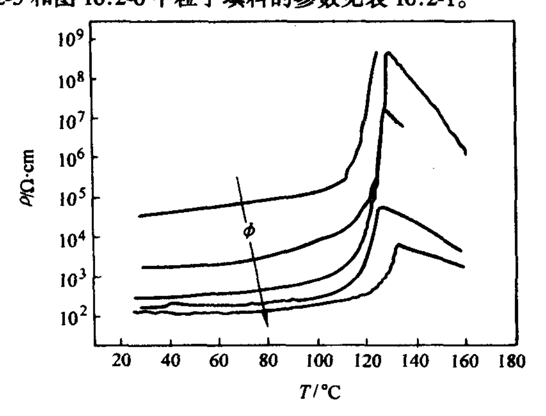


图 16.2-6　高密度聚乙烯/乙炔炭黑（HDPE/a－B）复合材料的阻－温关系曲线，中间变量为粒子的体积含量
（ϕ = 0.082，0.100，0.113，0.145 和 0.179）

根据 Von Suchtelen 的分类法，复合材料的复合效应可以分为加和效应和乘积效应两大类。加和效应我们已述及，表现为双组分材料的性质通过复合导致平均化的现象；而乘积效应显然来源于两个组分之间跨界面的相互作用以及它们之间复杂的物理耦合。Von Suchtelen 还进一步把乘积效应区分为直接耦合和参数耦合两种。对性质 $A = \Delta Y/\Delta X$ 与 $B = \Delta Z/\Delta Y$ 的乘积效应 $AB = \Delta Z/\Delta X$ 而言，如果由于相态间的能量传递导致输入 X 直接输出 Z，则属于直接耦合的乘积效应，例如磁致伸缩相材料与压电相材料的复合。如果 Z 不是输出量，而是输入 P 导致输出 Q，并且它们通过一个耦合因子与 Z 挂钩，则属于参数耦合，例如磁致伸缩相材料与压阻相材料的复合，第二相的电阻性质（Z）可以通过改变第一相的磁场性质（X）产生的压力性质（Y）来调节，但电阻的应用本身体现在电压和电流（P 和 Q）的关系中。根据这个分类，复合导电高分子材料的 PTC 阻－温性质应属于参数耦合类的乘积效应。

就 0－3 型复合结构而言，复合导电高分子中 A 性质组分的热膨胀性质与 B 性质组分的电导性质的复合可能产生出线性的温控电阻效应，也可能产生出非线性的温控开关效应等。定性地看，$\Delta V/\Delta T$ 可能是线性的膨胀，如大多数热固性高分子在其玻璃化转变之前；但它也可能是非线性的、近似阶跃的膨胀，如结晶性高分子在熔点附近的大膨胀。同理，$\Delta R/\Delta V$ 可能是线性的稀释效应，如在渗流转变之前的复合材料电导率与导电填料的线性关系；也可能出现非线性的阶跃，如在渗流转变附近的电导率的突变。因此，它们之间的耦合呈现复杂的转变关系。对于这样复杂的微结构耦合问题，方程（16.2-2）只是形象地解释了"乘积效应"的原理，它实际上并不能用于性能的计算。

4　PTC 效应的数理模型与验证

已知 GEM（16.2-1）方程可以相当好地描述复合材料的电导率与功能相体分的关系。其中，复合材料的体积（V）是基体的体积（V_p），功能相粒子的体积（V_f）和空隙体积之和。忽略空隙体积，功能相的体分（ϕ_f）计算如下：

$$\phi(T) = \frac{V_f}{V_p + V_f} \quad (16.2\text{-}3)$$

因为 V_p 和 V_f 应该是温度的函数，所以，ϕ_f 也是温度的函数，并且

$$\frac{d\phi}{dT} = \phi(1-\phi)(\alpha_f - \alpha_p) \approx \phi(1-\phi)(-\alpha_p) \quad (16.2\text{-}4)$$

式中，α_p 和 α_f 分别是基体材料和功能相粒子的热胀系数。

设聚合物基体的热胀远大于功能相粒子的热胀，则有

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

$\alpha_p \approx \frac{dV}{V_0 dT}$，式中 V_0 是复合材料的室温体积。对于一个给定的功能相粒子在室温条件下的体分 ϕ_0，该方程的积分给出在任意温度 T 条件下的一个"真实的"功能相粒子的体分：

$$\phi(T) = \frac{\phi_0 e}{(1-\phi_0)\ e^{V(T)/V_0} + \phi_0 e} \quad (16.2\text{-}5)$$

这里的 $\phi(T)$ 考虑到了基体材料（尤其是高分子基体材料）相对于室温的热膨胀引起的功能相粒子的稀释效应，其中的 $V(T)/V_0$ 项需实验确定。

以方程（16.2-5）中的 $\phi(T)$ 替代 GEM 方程（16.2-1）中的 ϕ，得到

$$\frac{[1-\phi(T)](\sigma_m^{1/t}-\sigma^{1/t})}{\sigma_m^{1/t}+A\sigma^{1/t}} + \frac{\phi(T)(\sigma_f^{1/t}-\sigma_m^{1/t})}{\sigma_f^{1/t}+A\sigma^{1/t}} = 0 \quad (16.2\text{-}6)$$

即可得到电阻或电导率 $\rho(=\sigma^{-1})$ 与温度 T 的函数关系。

如果仅仅考虑基体材料的热膨胀性质，联立方程（16.2-6）和方程（16.2-5）将是 0－3 型复合导电材料阻－温关系的最一般性的隐函数数学表达，因为我们完全没有限制基体材料的种类和性质，也完全没有考虑复合材料微结构的变化，它可以直接而且定量地回答基体材料的热膨胀对复合导电材料电阻性质的影响。一个具体的试验结果见图 16.2-7。这是一条含有渗流导电特性的典型的加和关系曲线（图 16.2-7a），图中的实线为 GEM 方程取 $\sigma_f = 0.752\ (\Omega\cdot cm)^{-1}$，$\sigma_m = 10^{-15}\ (\Omega\cdot cm)^{-1}$，$\phi_c = 16.1\%V$，$t = 1.480$ 的拟合结果。ϕ_c 为渗流阈值，σ_f 和 σ_m 分别定义了电阻曲线的上下限。图中的点为试验测试结果。根据渗流理论，$t = 1.65$ 意味着粒子渗流网络已贯穿复合材料，而本试验的 t 值接近该理论值。

方程（16.2-5）中的相对体积热膨胀（V/V_0）由试验确定，见图 16.2-7b。最引人注目的是试验基体材料（HDPE）的体积在熔点附近的一个较大温度范围内发生陡峭的膨胀现象。这条曲线被用于计算室温条件下复合材料的不同填充体分随温度变化的热稀释效应。以一个具体的室温体分 $\phi_{(20℃)} = 19.3\%V$ 为例，随温度的变化，复合材料的"真实"体分变化按照方程（16.2-5）的计算结果亦见图 16.2-7 右。可见，在基体材料的熔点附近，复合材料的真实体分 $\phi(T)$ 出现大衰减，即浓度稀释效应。

以方程（16.2-5）$\phi(T)$ 取代 GEM 方程中的 ϕ，得到复合材料以填充粒子的体分为中间参量的电阻与温度的关系曲线 $\rho(T, \phi)$ 如图 16.2-8a。它们是不同室温体分（$\phi_{(20℃)} = 16.8, 17.6, 18.3$ 和 19.3V－%）的复合材料的阻-温曲线，其共同点是在一个特定的温度点上（T_t）发生电阻突然增加（非线性 PTC 现象），产生类似"开关"的效应，而在目前所能够实现的实际复合导电高分子的 PTC 转变中，还不能获得这种类似开关的转变。

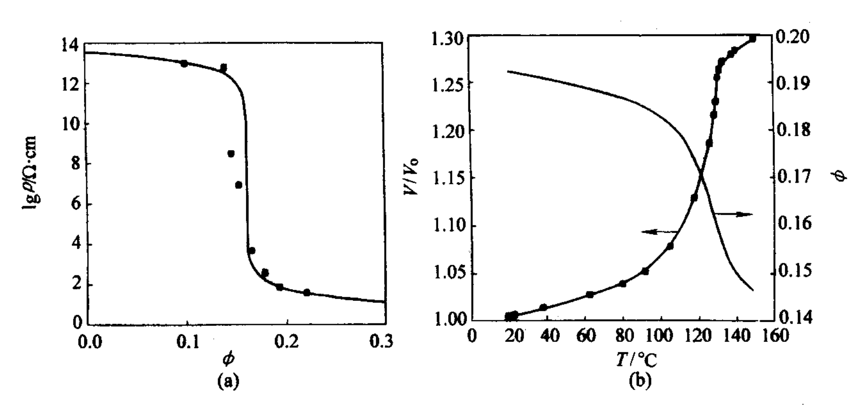


图 16.2-7 聚乙烯/炭黑 0－3 型复合材料的渗流行为（$\rho-\phi$ 关系）(a)，实验数据与根据 GEM 方程计算的渗流曲线的比较，及高密度聚乙烯材料（HDPE 2480，齐鲁石化公司）的相对热膨胀实验曲线（V/V_0-T 关系）以及室温下定体分（$\phi = 19.3V\%$）的炭黑体分稀释效应计算曲线（$\phi-T$ 关系）(b)

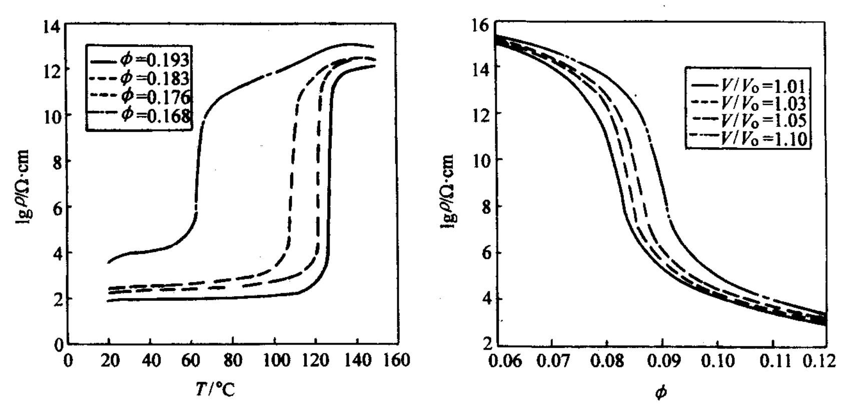


图 16.2-8 室温条件下不同炭黑体分（ϕ，20℃）复合材料根据 GEM 方程的 PTC 曲线预测（a）；及不同体积膨胀导致的渗流曲线预测（b）。模型材料取自图 16.2-7 的实验结果

值得一提的是，室温体分 19.3%V 的试样的阻－温开关温度（T_t）约为 130℃（图 16.2-8a），而根据图 16.2-7b，这个试样在 T_t 点的"真实"体积浓度为 0.161，它恰恰就是这个复合材料的渗流阈值！因此可以推论，复合导电高分子材

料的 PTC 阻－温开关特性其实就是室温条件下大于渗流阈值的电阻值因温度升高产生的稀释效应，导致其沿复合材料的渗流曲线（图 16.2-7a）“后移”至渗流阈值处，从而产生电阻跃升。换句话说，材料随温度升高表现出的开关性电阻跳跃与室温条件下功能相粒子浓度在渗流阈值处的电阻跳跃“同出一辙”，其机理是一致的。同理可以推论，如果不是因为温度而是任何其他原因——例如机械作用、化学膨胀作用等，而且不管这种作用是线性或是非线性的——引起复合材料的基体体积发生变化至渗流阈值处，也同样会出现开关性的电阻跳跃。

根据上面的理论推导，不仅复合材料的 PTC 阻－温曲线可以预测，而且考虑体积膨胀效应的渗流曲线也可以预测，见图 16.2-8b。复合材料基体的体积膨胀率越大，则渗流曲线越向高体分方向移动。由于体积膨胀最常见的原因是热膨胀，所以这个现象可以被看作温度的影响。开关性转变温度 T_t 的值可由下式计算得到：

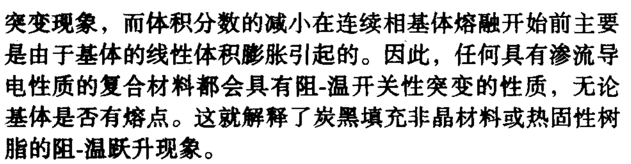
$$\left(\frac{\partial^2 \lg\rho}{\partial^2 T}\right)_{T=T_t}=0 \qquad (16.2\text{-}7)$$

计算结果（T_t-$\phi_{(20℃)}$）见图 16.2-9。由图可见，复合导电高分子材料的类开关阻－温转变点温度（T_t）随功能相体分的增加而提高，这个预测已经得到实验的证实。在低于 HDPE 熔点的温度区（约 130℃）里，也可以实现这种阻-温转变。但当功能相体分大于等于 18% V 时，T_t 对体分的依赖关系已变得很微弱。图中同时给出 T_t 点处电阻跳跃时的阻－温斜率值 β_t，它由下式算出：

$$\beta_t=\frac{\partial g\rho}{\partial T} \qquad (16.2\text{-}8)$$

β_t 也敏感地依赖于功能相的体分，并在较大功能相体分时趋向一个饱和值。大 β_t 值表示大的阻－温开关性跳跃。同理，我们也可以通过 σ_m 值计算阻－温开关性跳跃的升阻●，它显然也与功能相的体分相关。

以上计算表明，功能相的体分是一个调节复合材料阻－温特性的重要参数。随导电粒子体积分数的减少，复合材料的开关性转变温度逐渐移向低温，甚至可以低于基体熔点，说明只要填料的体积分数减小到临界体积分数就会产生电阻



突变现象，而体积分数的减小在连续相基体熔融开始前主要是由于基体的线性体积膨胀引起的。因此，任何具有渗流导电性质的复合材料都会具有阻-温开关性突变的性质，无论基体是否有熔点。这就解释了炭黑填充非晶材料或热固性树脂的阻-温跃升现象。

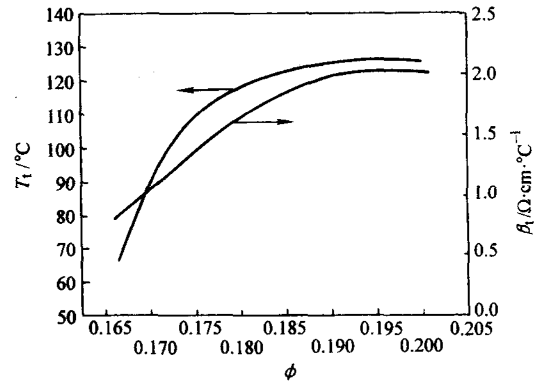
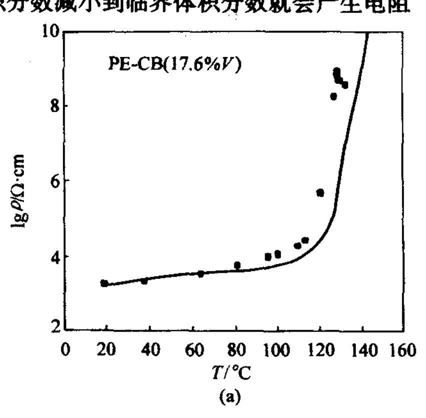


图 16.2-9　0－3 型复合材料电阻 PTC 开关性跳跃的温度点 T_t 和单位温度的电阻升阻比 β_t 与复合材料粒子室温体分 ϕ（20℃）的关系

渗流导电复合材料的微观结构、或渗流曲线的宏观形态决定了单位温度阻－温突变的升阻比 β_t 及转变温度 T_t。基体的低膨胀线性渐变性质导致较小阻-温升阻比，突变的体积膨胀导致大升阻比，由此解释了膨胀性质对阻-温升阻比及阻-温开关性转变温度的占主导性的影响地位。说明可以通过填料的含量对复合导电高分子材料进行阻-温性能的设计。

为考察以上理论预测的正确性，图 16.2-10 分别以两个室温体分（$\phi_{(20℃)}$ = 17.6% 和 19.3% V）为例，比较了理论预测和实测的 ρ（T）曲线。由图可见，理论曲线的位置与走向与实验结果基本相符，有力地说明复合材料基体的体积热膨胀确实是导致开关特性的重要原因。然而两者之间的差别也很明显。除稀释模型不能预测的 NTC 效应之外，如前所述，理论曲线给出的是一条理想的开关曲线，而实验结果却比较缓和，很难准确标定其开关点温度。其次，理论预测的开关温度 T_t 也高于实验测得的温度。



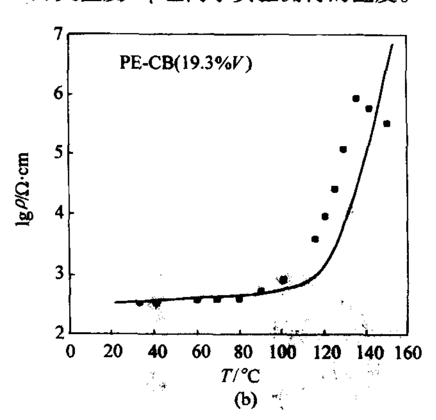


图 16.2-10　聚乙烯/碳黑导电复合材料阻－温特性的理论计算曲线与实验值的比较，复合材料的碳黑室温体分分别为（a）$\phi_{(20℃)}$ = 17.6% V，（b）$\phi_{(20℃)}$ = 19.3% V

5　基于 PTC 效应的限流保护元件及产品

在传统上，电工、电子行业的限流保护主要依靠所谓“保险丝”来实现。后来逐步发展出陶瓷 PTC 元件，双金属片，限流 IC 电路等新产品，基于 PTC 效应的高分子 PTC 限流元件是这个家族的一个新成员。表 16.2-4 比较了常用限流保护元件的优缺点。

今天应用在电子行业的高分子 PTC 限流保护元件包括表面封装 PTC 元件、插脚式 PTC 元件、轴向装配式 PTC 和垫片式 PTC 元件等。下面以某公司的相关 PTC 限流保护元件产品为例，介绍这些元件的基本性能。

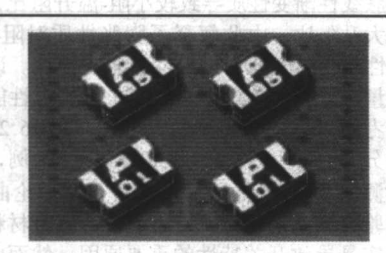
● 指 PTC 转变的电阻峰值与室温电阻值之比，也叫升阻比。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

表 16.2-4　几种典型限流保护元件功能的比较

元件	优　点	缺　点
传统保险丝	1）低能耗 2）无漏流 3）普适于高压和电路	1）不可回复 2）体积较大 3）使用后即抛弃 – 浪费资源
陶瓷 PTC 元件	1）自回复性质 2）普适于高压和电路	1）等待时间较长 2）高能耗 3）高温下的 NTC 现象
双金属片	1）自回复性质 2）低电阻 3）无漏流	1）使用寿命较短 2）不适用于微电子
限流 IC 电路	1）自回复性质 2）对电流控制的快速响应 3）能够产生反馈信号	1）对电压敏感 2）有限的涌流保护 3）容易对软件形成干扰 4）高成本
高分子 PTC 元件	1）自回复性质 2）低能耗 3）低电阻 4）小体积	1）非标准电压（110～220 V）产品 2）漏流

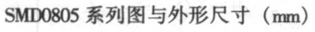
5.1　表面封装 PTC 元件



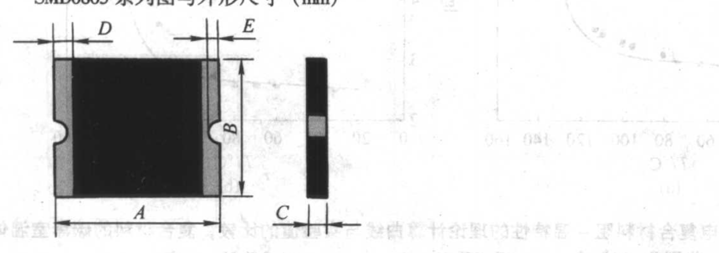
特点：

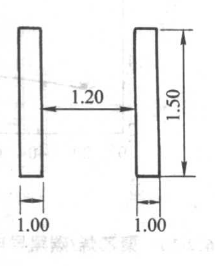
这类元件主要应用在计算机、手机和其他类似电子器件的集成电路里，可以高密度地表面封装。举某典型产品（SMD0805 系列）为例，其特征产品数据见下表

系列号	保持电流 /A	漏流 /A	最大电压 /Vdc	最大电流 /A	Pd_{max} /W	最大启动响应时间		电阻		
						电流 /A	时间 /s	最小 /Ω	典型 /Ω	最大 /Ω
SMD0805P010TS	0.10	0.30	15	40	0.50	0.50	1.50	1.00	3.50	6.00
SMD0805P020TS	0.20	0.50	9	40	0.50	8.00	0.02	0.65	2.00	3.50
SMD0805P035TS	0.35	0.75	6	40	0.50	8.00	0.10	0.25	0.75	1.20
SMD0805P050TS	0.50	1.00	6	40	0.50	8.00	0.10	0.15	0.50	0.85



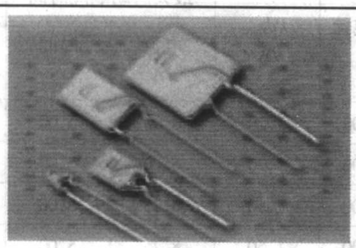
SMD0805 系列图与外形尺寸（mm）





系列号	A		B		C		D	E	
	min	max	min	max	min	max	min	min	max
SMD0805P010TS	2.00	2.20	1.20	1.50	0.55	1.00	0.10	0.20	0.45
SMD0805P020TS	2.00	2.20	1.20	1.50	0.55	1.00	0.10	0.20	0.45
SMD0805P035TS	2.00	2.20	1.20	1.50	0.45	0.75	0.10	0.20	0.45
SMD0805P050TS	2.00	2.20	1.20	1.50	0.75	1.25	0.10	0.20	0.45

5.2　插脚式 PTC 元件



特点：

举某公司的典型产品（30Vdc 系列）为例，这是一类通用型元件，可以应用在所有 30 V 低压的场合，如通用电子、计算机及其外设，以及汽车电子等。其特征产品数据见下表。

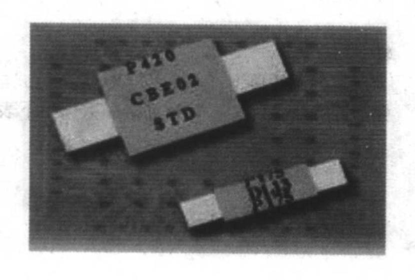
系列号	保持电流 /A	漏流 /A	最大电压 /Vdc	最大电流 /A	Pd_{max} /W	最大启动响应时间		电阻	
						电流 /A	时间 /s	最小 /Ω	最大 /Ω
RLD30P090U	0.90	1.80	30	40	0.60	4.50	5.90	0.070	0.220
RLD30P110U	1.10	2.20	30	40	0.70	5.50	6.60	0.050	0.170
RLD30P135U	1.35	2.70	30	40	0.80	6.75	7.30	0.040	0.130
RLD30P160U	1.60	3.20	30	40	0.90	8.00	8.00	0.030	0.110
RLD30P185U	1.85	3.70	30	40	1.00	9.25	8.70	0.030	0.090
RLD30P250U	2.50	5.00	30	40	1.20	12.50	10.30	0.020	0.070
RLD30P300U	3.00	6.00	30	40	2.00	15.00	10.80	0.020	0.080
RLD30P400U	4.00	8.00	30	40	2.50	20.00	12.70	0.010	0.050
RLD30P500U	5.00	10.00	30	40	3.00	25.00	14.50	0.010	0.050
RLD30P600U	6.00	12.00	30	40	3.50	30.00	16.00	0.005	0.040
RLD30P700U	7.00	14.00	30	40	3.80	35.00	17.50	0.005	0.030
RLD30P800U	8.00	16.00	30	40	4.00	40.00	18.80	0.005	0.020
RLD30P900U	9.00	18.00	30	40	4.20	40.00	20.00	0.005	0.020

系列号	A	B	C	D	E	物理特征	
	max	max	typ	min	max	引线	材料
RLD30P090U	7.4	12.2	5.1	7.6	3.0	0.51dia	Sn/CuFe
RLD30P110U	7.4	14.2	5.1	7.6	3.0	0.51dia	Sn/CuFe
RLD30P135U	8.9	13.5	5.1	7.6	3.0	0.51dia	Sn/CuFe
RLD30P160U	8.9	15.2	5.1	7.6	3.0	0.51dia	Sn/CuFe
RLD30P185U	10.2	15.7	5.1	7.6	3.0	0.51dia	Sn/CuFe
RLD30P250U	11.4	18.3	5.1	7.6	3.0	0.51dia	Sn/CuFe
RLD30P300U	11.4	17.3	5.1	7.6	3.0	0.81dia	Sn/Cu
RLD30P400U	14.0	20.1	5.1	7.6	3.0	0.81dia	Sn/Cu
RLD30P500U	14.0	24.9	10.2	7.6	3.0	0.81dia	Sn/Cu
RLD30P600U	16.5	24.9	10.2	7.6	3.0	0.81dia	Sn/Cu

30Vdc 系列外形图及尺寸（mm）

A B C D E

5.3　轴向装配 PTC 元件



特点：

举某公司的典型产品（STD 系列）为例，这是一类专用于可充电电池的 PTC 元件，其外形设计考虑了电池的特殊需要。特征产品数据见下表

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

续表

系列号	保持电流 /A	漏流 /A	最大电压 /Vdc	最大电流 /A	Pd_{max} /W	最大启动响应时间		电阻	
						电流 /A	时间 /s	最小 /Ω	最大 /Ω
STD120	1.20	2.7	15	100.00	1.20	6.00	5.00	0.085 0	0.160
STD120S	1.20	2.7	15	100.00	1.20	6.00	5.00	0.085 0	0.160
STD175	1.75	3.8	15	100.00	1.50	8.75	5.00	0.050 0	0.090
STD175S	1.75	3.8	15	100.00	1.50	8.75	5.00	0.050 0	0.090
STD200	2.00	4.4	24	100.00	1.90	10.00	4.00	0.030 0	0.060
STD350	3.50	6.3	24	100.00	2.50	20.00	3.00	0.017 0	0.031
STD120	1.20	2.7	15	100.00	1.20	6.00	5.00	0.085 0	0.160
STD120S	1.20	2.7	15	100.00	1.20	6.00	5.00	0.085 0	0.160
STD175	1.75	3.8	15	100.00	1.50	8.75	5.00	0.050 0	0.090
STD175S	1.75	3.8	15	100.00	1.50	8.75	5.00	0.050 0	0.090
STD200	2.00	4.4	24	100.00	1.90	10.00	4.00	0.030 0	0.060
STD350	3.50	6.3	24	100.00	2.50	20.00	3.00	0.017 0	0.031
STD120	1.20	2.7	15	100.00	1.20	6.00	5.00	0.085 0	0.160

外形尺寸 (mm)

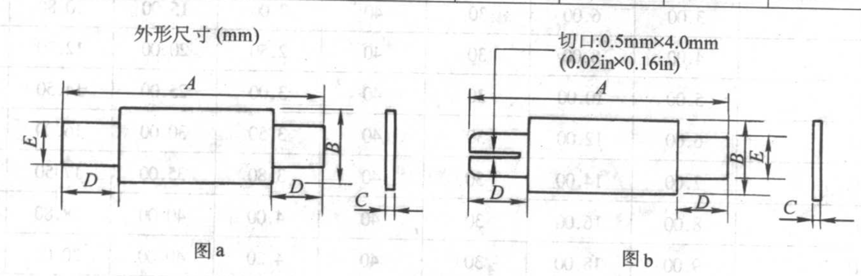
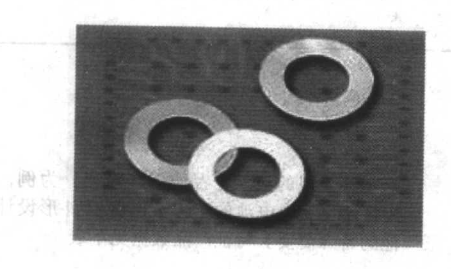


图 a　　图 b

系列号	图	A		B		C		D	E	
		min	max	min	max	min	max	min	min	max
STD120	a	19.9	22.1	4.9	5.2	0.6	1.0	5.5	3.9	4.1
STD120S	b	19.9	22.1	4.9	5.2	0.6	1.0	5.5	3.9	4.1
STD175	a	20.9	23.1	4.9	5.2	0.6	1.0	4.1	3.9	4.1
STD175S	b	20.9	23.1	4.9	5.2	0.6	1.0	4.1	3.9	4.2
STD200	a	21.3	23.4	10.2	11.0	0.5	1.1	5.0	4.8	5.4
STD350	a	28.4	31.8	13.0	13.5	0.5	1.1	6.3	6.0	6.6
STD420	a	30.6	32.4	12.9	13.6	0.5	1.1	5.0	6.0	6.7

5.4 垫片式 PTC 元件



特点：

举某公司的典型产品为例，这类垫片式的元件主要用于圆柱电池的特殊需要。其特征产品数据见下表

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

续表

系列号	保持电流 /A	最大电压 /Vdc	最大电流 /A	最大启动时间		电阻	
				电流/A	时间/s	最小/Ω	最大/Ω
PTC－3870D	3.50	15	40	12.50	10.00	0.008	0.045
PTC－3871D	2.50	15	40	10.00	6.00	0.018	0.065
PTC－3872N	3.00	15	40	12.00	5.00	0.015	0.060
PTC－3873N	3.00	15	40	10.00	5.00	0.017	0.065
PTC－3874N	2.50	15	40	10.00	5.00	0.014	0.060
PTC－3875N	2.80	15	40	5.00	80.00	0.015	0.060
PTC－3876N	1.20	15	40	10.00	10.00	0.015	0.078
PTC－3877N	1.20	15	40	10.00	5.00	0.025	0.072
PTC－3878N	1.40	15	40	8.00	1.00	0.040	0.100
PTC－3879N	2.20	15	40	10.00	5.00	0.005	0.055

系列号	*A* max	*B* max	*C* max	电极材料
PTC－3870D	14.15	7.55	0.36	Ni/Cu
PTC－3871D	15.15	9.05	0.36	Ni/Cu
PTC－3872N	16.10	10.15	0.38	Ni
PTC－3873N	16.33	11.05	0.35	Ni
PTC－3874N	16.10	10.15	0.36	Ni
PTC－3875N	14.45	6.35	0.38	Ni
PTC－3876N	15.45	9.05	0.36	Ni
PTC－3877N	15.80	9.05	0.34	Ni
PTC－3878N	11.75	5.55	0.36	Ni
PTC－3879N	16.05	8.05	0.36	Ni
PTC－3870D	14.15	7.55	0.36	Ni/Cu

外形尺寸 (mm)

A　*B*　*C*

6　无源自限温的 PTC 材料应用技术

具有 PTC 效应的 HDPE/CB 复合导电高分子材料的最成功的应用范例就是制备过流保护元件等和无源的自限温加热电缆，其特点是导电聚合物具有很高的正温度数 PTC 特性，并且自限温加热电缆可以相互并联，能随被加热体系的温度变化自动调节其输出功率，自动限制加热的温度，可以任意截短或在一定范围内接长使用，并允许多次交叉重叠而无高温热点及烧毁之虑，而传统的恒功率加热器是做不到的。

自限温加热电缆也叫作自控温加热带，其基本结构如图 16.2-11 所示。高分子 PTC 材料被挤塑在二根平行金属线芯之间，外面包覆一层绝缘材料，根据使用需要，还可以加屏蔽层和耐腐蚀层等。自限温加热电缆的主要特点是能够自动限制工作温度，能随环境温度自动调节输出功率，加热速度快且节约能源等，因此自限温加热电缆被广泛应用于需要防

图 16.2-11　自控温加热带的基本结构

1—铜丝束导线；2—自限温半导体芯线；3—内粘结套；4—聚乙烯外套；5—附加镀锡铜线编织护套

冻保温的化工管道，石油输送管，仪表以及农副产品加工如孵化、养殖等。

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

鉴于自限温加热电缆广泛的应用市场，美国、日本、欧洲等发达国家和地区都投入大量人力、物力进行研究开发，国内也有许多单位致力于这方面的研究工作。中国电工器材行业协会、电器装备用电线电缆专业委员会等还将自限温加热电缆列为“九五”计划17种优先发展的电器装备用电线电缆之首，而美国Raychem公司则在国际范围首先实现了自限温加热电缆的产业化。

基于PTC效应的自限温加热电缆或过流保护元件的功能基础是其特定的激励－响应关系，其中最具影响的是复合材料本身的电热效应，以及它与被控物体一起组成的热控系统。在PTC机理研究中，流经材料的电流十分微弱，电热效应可以忽略不计，但在有意识地利用其电热效应时，复合材料必须在大电流、高电压的条件下工作，同时，它又是一个完整的热控系统，这时，用复合导电高分子材料制作的PTC元件如自限温加热电缆在这个系统中是怎样响应的呢？

在设计和使用自限温加热电缆时所要考虑的最主要因素之一是自限温加热电缆的功率特性，它与被控物体的环境有关。实际使用中既要求电缆的功率能随被控物体的温度变化自动调节，又要求当电压在一定范围内波动时，其自身的功率能保持稳定。下面就以模型化的PTC自限温加热电缆为例，研究其在热控系统中的功率特性，以及热控环境、外加电压、材料的热处理和安装条件（如并联）等对加热电缆功率特性的影响。为此，共设计了如下三种传热效果依次变差测试环境。

1）工况条件　为模拟自限温加热电缆的实际热控环境，将90 cm长的一根自限温加热电缆紧贴在ϕ34.7 mm，长0.95 m的钢管上，先用玻璃布（热导率为0.036 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$，10℃时）包3层，然后套上2.5～3 cm厚的泡沫塑料套管（热导率为0.031 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$）加以保温。管内流过恒温水浴锅来的恒温循环水（水温即所谓环境温度），装置如图16.2-12。为了改进加热电缆的稳定性，先将电缆试样在220 V的交流下间隙通电10次，每次通电时间10 min，通电间隙10 min。

2）静止空气　将自限温加热电缆置于恒温烘箱内，以保证自限温加热电缆表面空气静止并控制测试温度。

3）绝热条件　将自限温加热电缆用泡沫塑料包裹起来，外面再绕数层玻璃布最大限度的减少向环境的传热。

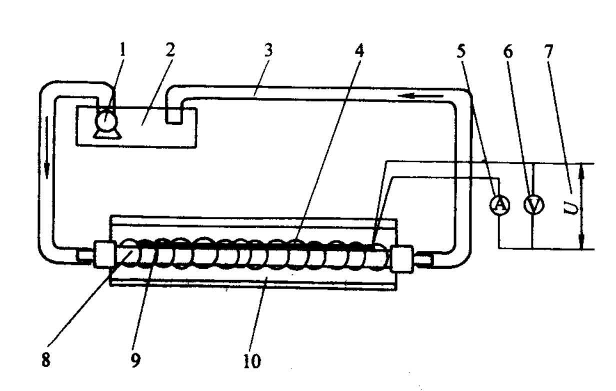


图16.2-12　工况条件模拟装置示意图

1—水泵；2—电热恒温水浴锅；3—恒温循环水；
4—自限温加热电缆；5—电流表；6—电压表；7—可调电源；
8—被加热钢管；9—隔热玻璃布；10—隔热泡沫塑料

实验时，可调电源接在自限温加热电缆的平行线芯上，调节恒温循环水水温（水温即所谓环境温度），并使之通过钢管循环，待管内水温达到要求的温度（28～80℃）并且进出口温差不大于0.5℃后，接通电源，分别在工况条件、静止空气和绝热条件下，改变水浴锅的温度，测试了不同电压（40～250 V）交流电下通过自限温加热电缆（90 cm长）的电流随时间的变化，并按公式P（功率）$=I$（电流强度）$\times V$（电压）计算发热功率。实验用原料为高密度聚乙烯2 480（$T_m=127$℃），炭黑为乙炔黑aCB（数均粒径77 nm，分布指数为2.195）。

6.1　启动态电热特性

接通电源后首先观察到的是高密度聚乙烯/炭黑导电复合材料自限温加热电缆的启动态电特性。关于启动态特性，我们仅仅考虑了上述3个条件中的工况条件。这个复合材料的电学特征可用由理想电阻和理想电容经过串、并联组成的等效电路模型来表示，如图16.2-13a。其中，R_0代表具有完整导电网络部分的等效电阻，而R、C代表导电网络较不完整部分的等效电阻和等效电容。由于复合材料的炭黑含量处于渗流区域，故导电网络并不稳定，随环境温度和外加电压的变化，R_0、R和C均会改变，所以它们是温度和电压的函数。

图16.2-13b记录了自限温加热电缆试样在恒电压下电流随时间的衰减。利用电路分析的方法对等效电路模型进行处理，可得如下方程：

$$I(t)=I_{\infty}-(I_{\infty}-I_0)\,e^{-\frac{t}{\tau}} \qquad (16.2\text{-}9)$$

其中，$I_{\infty}=U/(R_0+R)$为平衡电流，$I_0=U/R_0$为启动电流，$\tau=R_0\times R\times C/(R_0+R)$为弛豫时间。由于在进行电路分析时并没有假设环境温度、外加电压和焦耳热是否对导电网络的完整性有影响，所以式（16.2-9）在这些条件发生变化时仍是适用的，R_0、R和C都是温度T、电压U和时间t的函数。

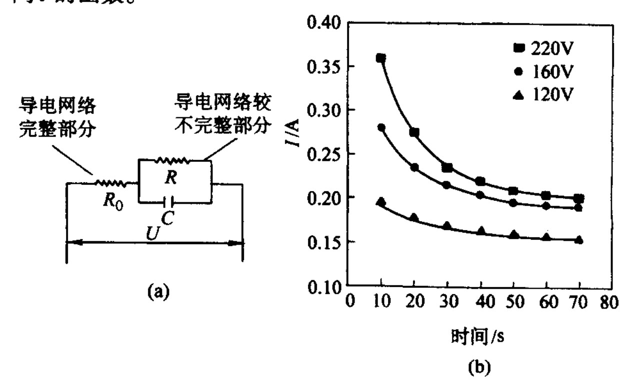


图16.2-13　HDPE/CB复合材料自限温加热电缆试样的等效电路（a）和工况条件下的电流－时间启动特性曲线（b）

如果只考虑加上电压后很短一段时间内的电流－时间特性，此时试样尚未进入PTC突变区，故电阻较小且变化不大，可忽略焦耳热的影响。因此，在一定测试温度和测试电压下，R_0、R和C是与时间无关的常数。将图16.2-13b中的数据用式（16.2-9）来拟合，可得到相应温度和电压下的平衡电流I_{∞}、启动电流I_0和弛豫时间τ等，进而得到等效电阻、等效电容R_0、R和C。图16.2-13b中的实线就是按方程（16.2-9）拟合的结果理论曲线，由图可见，它们和实验数据相符得很好。这说明在加热电缆的启动态忽略焦耳热的处理是合理的。

将不同温度和电压下的电流－时间特性曲线按式（16.2-9）拟合，得到的数据列于表16.2-5。由表可见，在相同电压下，温度升高导致启动电流I_0减小，而弛豫时间τ增大，这是因为HDPE基体的热膨胀导致导电网络受到部分破坏，使得等效电阻和等效电容均增大（即R_0、R和C增大），所以$I_0=U/R_0$减小而$\tau=R_0\times R\times C/(R_0+R)$增

大，即电流衰减速度变慢。在相同的温度下，电压升高导致启动电流 I_0 增大，而弛豫时间 τ 减小，这是因为当温度不变而电压增大时，由于电荷势能增大，导电网络由于隧道效应等导致等效电阻和等效电容的减小（即 R_0、R 和 C 减小），所以 $I_0 = U/R_0$ 增大而 $\tau = R_0 \times R \times C/(R_0 + R)$ 减小，即电流衰减速度变快。

表 16.2-5　启动电流和弛豫时间与温度和电压的关系

温度 /℃	电压 /V	R_0 /Ω	R /Ω	C /F	启动电流 I_0 /A	弛豫时间 /s
28	120	491.8	708.2	0.086	0.244	25.1
28	1	455.7	676.4	0.066	0.395	17.9
28	240	431.2	657.9	0.037	0.510	9.6
40	120	821.9	716.6	0.127	0.146	48.7
40	180	736.7	682.6	0.070	0.245	24.8
40	240	687.5	679.0	0.039	0.320	13.2
60	120					
60	180	1285.7	1082.7	0.082	0.140	48.4
60	240	1013.8	789.5	0.063	0.217	28.1

同理，还可以得到自限温加热电缆试样的温度特性如下，它们符合式（16.2-9）的弛豫特性规律。

$$T_{发热}(t) - T_0 = (T_{平衡发热} - T_0)(1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}}) \quad (16.2\text{-}10)$$

$$T(t) - T_0 = (T_{平衡} - T_0)\, e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad (16.2\text{-}11)$$

式中，$T_{发热}(t)$ 和 $T_{平衡发热}$ 为发热态温度和发热平衡温度；T_0 为环境温度；$T(t)$ 为撤去电场后的电缆温度，τ_1 和 τ_2 分别是发热态和冷却态的弛豫时间常数。

将不同电压下的电流－时间特性曲线进行拟合，得到一系列启动态的电流-电压值，将它们以对数坐标作图，得到启动态的电流-电压特性曲线如图 16.2-14。由图可见，在测量范围内，$\lg I_0$ 和 $\lg U$ 成线性关系，但斜率却大于 1。这种 I-U 关系可用下式表示：

$$I = AU^B \quad (16.2\text{-}12)$$

式中，A 反映材料的导电能力，A 越大，说明材料导电能力越大；B 反映材料的导电性质，$B = 1$ 说明 $I - U$ 关系符合欧姆定律，$B > 1$ 说明 $I - U$ 关系不符合欧姆定律。A 和 B 均与电压无关。

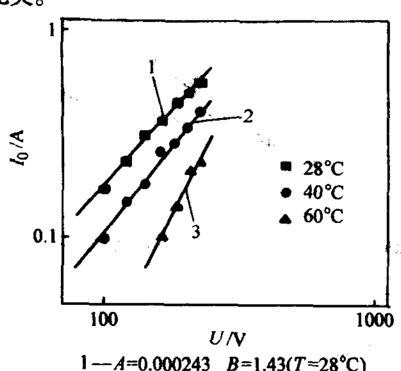


图 16.2-14　HDPE/CB 复合材料自限温加热电缆试样启动态的电流－电压特性曲线

图 16.2-14 表明，当温度从 28℃ 升到 60℃ 时，A 从 0.000 243 减小到 0.000 037，导电能力降低了 84.8%；B 从 1.43 上升到 1.68，即非欧姆性质越来越明显。因为电压升高时 R_0 减小，所以 $I_0 = U/R_0$ 随 U 增大的速度将大于 U 增大的速度，从而使得 I_0 偏离线性而以 U 的 B（$B > 1$）次方增大。并且随温度的升高导电网络更不完整，R_0 随电压升高而减小的速度变快（如表 16.2-5，在 40℃时电压从 120 V 升到 240 V，R_0 约减小了 16.4%，而 28℃ 时仅减小了 12.3%），I_0 增大的速度也加快（参见表 16.2-5），$I - U$ 关系偏离线性的程度也就更大，所以 B 值随温度升高而增大。

6.2　平衡态电热特性

下面再来讨论平衡态（稳态）条件下的功率－温度特性。在不同外加电压下分别测试了在工况条件和静止空气中自限温加热电缆功率和被控钢管温度的关系，见图 16.2-15。由图可见，当被控钢管温度升高时，功率会自动下降。这说明当被控物体温度较低时自限温加热电缆功率较大，可以补偿被控物体的热损耗，使被控物体温度不致降低；而当被控钢管温度升高时，自限温加热电缆功率会自动下降，从而节省能源并保证安全。这就是 HDPE/CB 复合材料自限温加热电缆的突出优点，是其他传统加热器所不具备的优良性质。

当自限温加热电缆工作在热控系统平衡状态时，其发热功率应等于自限温加热电缆向被控物体散热的功率，即耗散功率，利用 Fourier 公式可以得到：

$$P_{发热} = U^2/R = P_{耗散} = \delta(T - T_0) \quad (16.2\text{-}13)$$

其中，P 代表功率，δ 代表传热系数，T_0 和 T 分别代表被控钢管（即环境）温度和自限温加热电缆的工作温度。

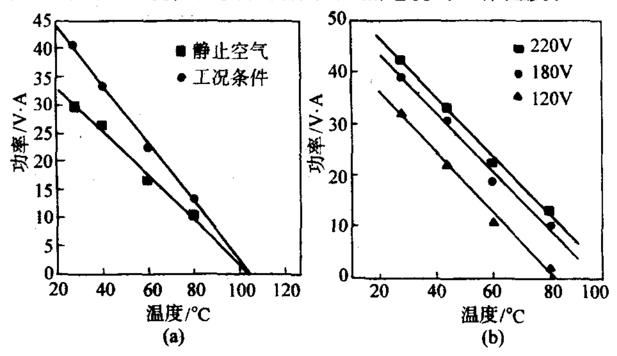


图 16.2-15　不同条件下自限温加热电缆试样平衡态功率与被控物温度及与外加电压的关系

由式（16.2-13）及图 16.2-15 可以看出，功率 P 和被控物温度 T_0 成线性关系。将图 16.2-15 中 P-T_0 曲线外推至与横轴相交，即可得到自限温加热电缆的自身工作温度。由图 16.2-15 还可以看出，被控物体温度的变化并没有改变自限温加热电缆的工作温度，只改变了 P-T_0 曲线的斜率。由式（16.2-13）可知，P-T_0 曲线的斜率就是传热系数 δ，由于工况条件下的传热系数（$\delta = 0.529\ \mathrm{W \cdot K^{-1}}$）大于静止空气中的传热系数（$\delta = 0.326\ \mathrm{W \cdot K^{-1}}$），所以工况条件下的 P-T_0 曲线比较陡，这意味着自限温加热电缆在工况条件下功率随温度变化自动调节的能力较大。由图 16.2-15（b，工况条件下的测试数据）可见，由于传热系数 δ 没有变化，所以不同电压下的 P-T_0 曲线几乎平行。这也说明自限温加热电缆随被控环境温度自动调节功率的能力只与传热条件有关，而与外加电压无关。从图解还可以看出电压从 120 V 升至 220 V 时，芯带的工作温度从 82℃ 升至 103℃，即外加电压越高，自限温加热电缆的工作温度亦越高。

分别在工况条件、静止空气和绝热条件下测量处于平衡态下自限温加热电缆（环境温度为 28℃）的功率与电压的关系，将它们作在一张图上，得到图 16.2-16。图示表明，

在传热很好的工况条件下，随电压升高，功率增大；在传热稍差的静止空气中，功率也随电压的升高而增大，但增大的幅度（即斜率）明显下降；而在传热很差的绝热条件下，在低电压时，功率随电压升高略有增加，当电压大于 120 V 时，功率几乎不随电压升高而增加，也即电压波动时，功率保持稳定。

在平衡状态下，自限温加热电缆的功率等于耗散功率 $P=\delta(T-T_0)$，由于工况条件、静止空气和绝热条件下的传热系数 δ 依次减小，所以图 16.2-16 中的功率－电压特性曲线依次降低。

由式（16.2-13）和 $R=R_0\exp(\alpha_T T)$ 可得

$$U=\sqrt{\delta R_0(T-T_0)}\exp\left(\frac{\alpha_T T}{2}\right) \qquad (16.2\text{-}14)$$

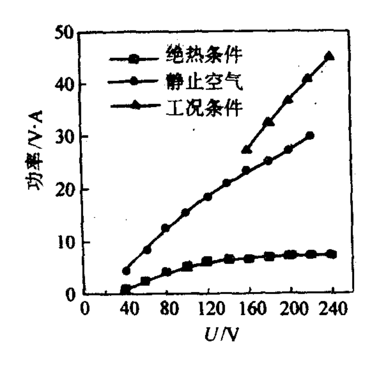


图 16.2-16　环境条件对自限温加热电缆功率-电压特性的影响

比较式（16.2-13）和式（16.2-14）得

$$\frac{dP}{dU}=2\sqrt{\frac{\delta(T-T_0)}{R_0\exp(\alpha_T T)}}\frac{1}{\times 1+\alpha_T(T-T_0)} \qquad (16.2\text{-}15)$$

式中，R_0 为自限温加热电缆的室温电阻；α_T 为芯带材料的正温度系数。对同一自限温加热电缆，由于处在同一环境温度，所以 T_0、R_0 和 α_T 均为常数，又由以上的讨论知，自限温加热电缆的工作温度与环境传热无关，所以当电压相同时 T 也是常数，这样式（16.2-15）中惟一的变量就是传热系数 δ。由于工况条件、静止空气和绝热条件下的 δ 依次减小，由式（16.2-15）可知，dP/dU（即斜率）也依次降低，于是出现了图 16.2-16 中三种环境条件下功率随电压升高而增大的幅度（即斜率）依次减小的情况。所以说，功率－电压特性由向环境的传热情况决定。

如果自限温加热电缆向环境散热的条件很差（如绝热条件下，传热系数 δ 极小），这时的耗散功率 $P=\delta(T-T_0)$ 极小，并且电压增大时由工作温度 T 升高而引起的功率增加（$\Delta P=\delta\Delta T$）也极小。在这种情况下，如继续升高电压，发热功率将由于受所耗散功率的限制而几乎不变，所以图 16.2-16 中绝热条件下的功率－电压特性曲线出现平台。

图 16.2-17（静止空气中的测试数据）中所示的自限温加热电缆试样经过了热处理，它们在 120℃ 的温度下保温 3 h，然后以每小时 1.5℃的降温速度降至室温而得到的。从图中可以看出，经过热处理的自限温加热电缆试样的功率明显大于未经热处理的试样，并且在电压大于 100 V 时出现平台。

由热处理试样的阻-温特性曲线可以看出（图 16.2-17b），由于经过了热处理，这些 HDPE/CB 复合材料的结晶度得到提高，原来为非晶态的聚乙烯部分在向晶态转变的同时把炭黑颗粒排向非晶区，从而导致导电网络趋向完整，它们在各温度下的电阻均变小，发热功率（$P=U^2/R$）也因此变大。同时，图 16.2-17b 还表明，试样热处理后的正温度系数 α_T 也下降了，这样，在室温电阻 R_0 和 αT 均下降的共同作用下，由式（16.2-15）可知 P-U 曲线的斜率（dP/dU）也将增大，这就是图 16.2-17a 中在低电压下经热处理的试样不仅功率大于未经热处理的试样，而且 P-U 曲线的斜率也较大的原因。

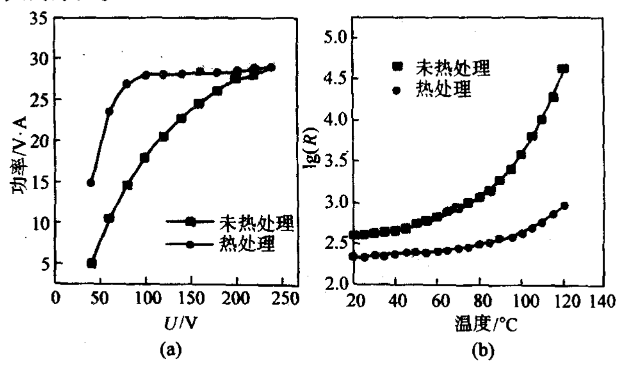


图 16.2-17　热处理对自限温加热电缆试样功率-电压特性（a）和对阻-温特性的影响（b）

当电压达到 100 V 时，如果继续增大电压，由于受由传热系数 δ 控制的耗散功率的约束，发热功率的增大受到限制，从而出现了平台。可见，热处理能大幅度改善功率-电压特性，使电压在一定范围内波动时保持功率稳定，所以热处理是自限温加热电缆制备过程中必不可少的一个步骤。

为了增加电发热的总功率，实践中可以将几根自限温加热电缆并联起来使用。这对自限温加热电缆的功率－电压特性将会产生什么影响呢？图 16.2-18 记录了工况条件下不同数量的自限温加热电缆并联后的功率-电压特性。从图中可以看出，虽然并联后总功率增加了，但功率-电压特性曲线的变化趋势并没有改变。这是因为自限温加热电缆并联后的总表面积增大了，导致向环境的散热增加，从而耗散功率也随之增加。所以，并联后增加的发热功率刚好弥补了增加的耗散功率。因此并联不能改变功率-电压特性的趋势。这个结果表明，在使用过程中如需要自限温加热电缆的并联，我们只要考虑总功率的大小，而不用考虑对功率电压特性的影响。

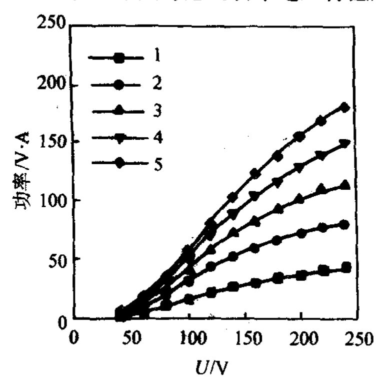


图 16.2-18　自限温加热电缆并联后的功率-电压特性

上述结果表明，在自限温加热电缆试样的启动态，电流随时间的衰减受被控物体环境温度和外加电压的双重控制，被控物体温度的下降和外加电压的升高起相同的作用。自限温加热电缆启动态的电流-电压关系显示明显的非欧姆性质，这种非欧姆性质随被控物体温度升高而越加明显。等效电路模型能从微观结构上描述该现象。

在自限温加热电缆的平衡态，环境的变化不能改变加热电缆的工作温度，却能改变 P-T_0 曲线的斜率，即随被控物体温度变化自动调节功率的能力。外加电压的变化不影响

$P\text{-}T_0$曲线的斜率，但能改变加热电缆的工作温度。自限温加热电缆的功率-电压特性主要由向环境的传热情况和电缆本身的性质（如室温电阻R_0、正温度系数α_T等）决定，因此，对自限温加热电缆的热处理能改变自限温加热电缆的功率-电压特性，有利于功率稳定。最后，并联使用自限温加热电缆只改变功率的大小而不改变功率-电压特性。

值得指出的是，良好的自限温加热电缆的功率特性毕竟与自限温加热电缆的材料特性息息相关，虽然自限温加热电缆的主要功能是它的电热效果，但它又必须具有必要的力学性能。因此，一个良好的配方以及它平衡的材料电热－力学关系显得非常重要。一个有关的系统研究可以参见文“Property Balancing for Polyethylene – Based Carbon Black – Filled Conductive Composites”。

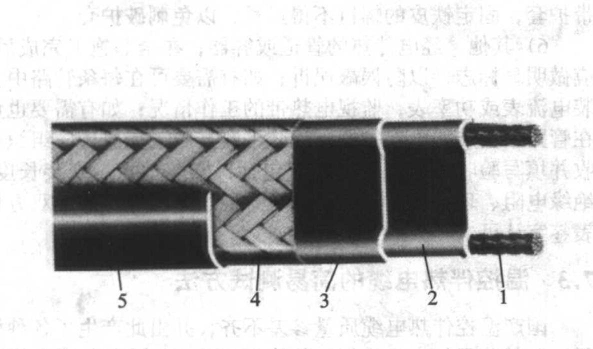
7　基于PTC效应的自限温（温控）伴热电缆

自限温（温控）伴热电缆（也称为自调控电伴热线）广泛应用于石油、化工、钢铁、电力等工业企业的管线、储罐的伴热保温，抗凝、防冻，包括易液化、固化、易结晶及黏稠液体的管道、阀门、泵、槽、罐、反应器等的伴热保温、降黏，如煤气、氯气、原油、重油、食用油及水管等，特别是当上述管道间歇操作而无法完全排空时。电缆适用与普通区、危险区和腐蚀区应用。它也可以应用在测量仪表的支管，因其较细而物料又不流动；或无需精确恒温的仪表、元件以及功率不大的限温加热，以及农副产品加工及其他用途，如发酵、孵养殖等其他需要防冻、融冰、化雪及防凝结的部位或场所等。

采用基于PTC效应的温控伴热电缆用于防冻保温具有以下优点：①伴热管线温度均匀，不会过热，安全可靠；②节约电能；③间歇操作时，升温启动快速；④安装及运行费用低；⑤安装维护简便；⑥便于自动化管理；⑦无环境污染。以某市场产品为例，其典型产品见表16.2-6，该产品的技术指标列于表16.2-7。

表16.2-6　基于PTC效应的温控伴热电缆某市场产品的结构说明

电缆结构：1—铜芯导线；2—导电塑料层；3—氟塑料绝缘层；4—镀锡铜丝屏蔽层；5—氟塑料护套



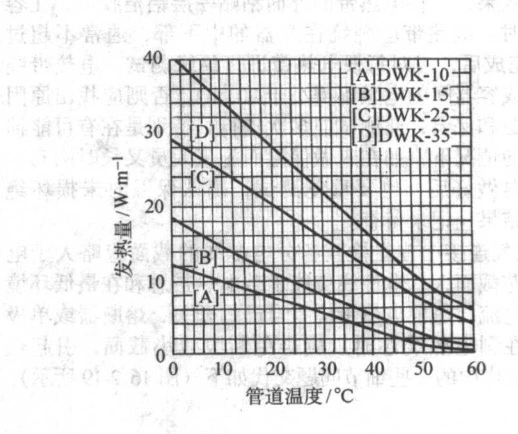


表16.2-7　表16.2-6产品的技术指标

项　目	指　标
标准颜色	黑色
温度范围	最高维持温度65℃，最高暴露温度85℃，最高表面温度85℃
施工温度	最低：－60℃
热稳定性	由10℃至99℃间来回循环300次后，电缆发热量维持在90%以上
弯曲半径	20℃室温时为25.4 mm，－30℃低温时为35.0 mm
绝缘电阻	电缆长度100 m，环境温度75℃时，用2 500VDC摇表摇试1 min，绝缘电阻（导线与屏蔽间）最小值为1 200 MΩ

7.1　温控伴热电缆的性能参数

1）温控伴热功率自调　温控伴热电缆输出功率能随温度自调，即伴热体系温度高了，电缆功率会自动调小；若伴热体系温度低了，电缆功率会自动调大。这种自动补偿式伴热方式能使被伴热体系稳定在适宜的工作温区，并有一定的控温和节能效果。电缆的输出功率除了随温度变化自动调控外，还受控于实际的传热过程。

2）限温伴热　温控伴热电缆通电发热时温度升高，PTC芯带电阻随温度升高增大；温度升至某一温区，电阻增大到几乎阻断电流，其电热功率随之降至最小，芯带温度便不再升高，即自动限温。

3）微区独立伴热　温控伴热电缆的芯带是由无限多个PTC并联单元组成，所有并联PTC单元均具有独立温控伴热功能。当被伴热管道某微区出现料温或能耗波动时，所在部位的PTC单元都能感温并独立做出响应，即时朝消除波动的方向调整功率，并按波动幅度大小给出功率调幅的大小，以维持整个系统各区段运行温度均匀稳定。因此，这是一种微区跟踪、全线同步、智能型伴热保温过程。

4）PTC记忆性能　由于采用电子束辐射加工技术，赋予芯带具有电性能记忆功能，即升降温过程电阻的变化总能按一定的轨迹重现。这是温控伴热电缆能够长期反复使用，电性能稳定的基础。

7.2 电热带的安装施工

安装施工是用好电热带的关键，不可掉以轻心，并应由专业电工负责。安装施工大体分为：①确认已具备安装条件；②安装电热带及终端；③安装电源盒；④测量绝缘电阻；⑤接电源和开关；⑥通电试验；⑦做电伴热标记；⑧重复④和⑥；⑨做保温及防水；⑩验收。

1）安装条件　电热带安装应在主体工程完成后进行，即在电热带安装处的上空不再进行焊接、吊装等，以避免砸伤损坏，确认需要伴热的管道或设备已经试漏、清扫，其表面的毛刺、锐边或尖状突起均已打磨平整。

2）安装步骤　电热带应按管道长度分布，以免物料在无电热带处降温凝结，电热带的长度应长于被伴热管道。安装时应校验所用电热带长度（包括并联的各分支总长度），是否超过设计长度或允许的最大使用长度。敷设时应尽可能使电热带平整地紧贴在管道或容器表面，用聚酯带或铝箔胶带固定，严禁用细丝捆扎，胶带间距小于 30 mm，如遇法兰，阀门等尖锐突起部分，应注意保护。在水平管道上安装时，可敷设在管道下部 45 度处，电热带安装时允许多次交叉重叠，但尽可能减少扭曲，特别是在冬季寒冷条件下。为强化传热效果，可在电热带的外面粘贴一层铝箔胶带，在容器上安装时，电热带应缠绕在容器的中下部，通常不超过2/3。安装完成后，应对每根电热带进行绝缘测试，电热带线芯与管道或容器间的电阻不得小于 20 MΩ，否则应找出原因后再接电源和保温，此测试应多次进行，特别是在有可能损坏电热带的情况下，如在未做保温而施工人员又长时间离开现场，保温做好后，也要重复测试，确认保温时未损坏绝缘。测试结果应记录备查。

3）电气连接　首先检查各分电源线的截面应略大于电热带的线芯截面，总电源线应能承载电热带总和在最低环境温度的总电流，每根电热带应有自己的开关，熔断器或单极断路器。在剥电热线芯时，应避免断股减小截面，引起过载。该步操作中的一些细节问题交代如下（图 16.2-19 所示）：

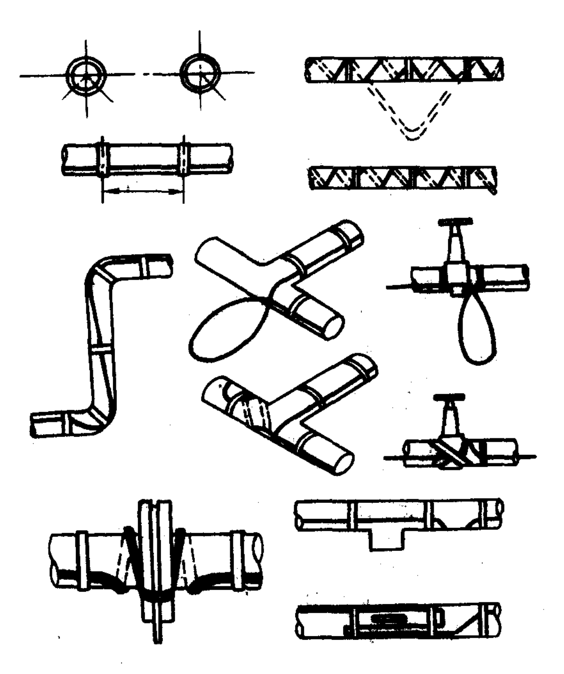


图 16.2-19　电器施工示意图

①电热带与电源盒的连接。在易燃易爆场合，必须采用配套的防爆电源接线盒，一般场合可直接将电热带接至闸刀开关上，也可将导线绞接或焊接后用快干硅胶和热缩套管密封，绞接处不得短于 30 mm，焊接处不得短于 10 mm；②电热带的分叉：在易燃易爆场合必须采用配套的防瀑 T 型接线盒，一般场合也可采用绞接或焊接；③电热带的接长：在易燃易爆场合必须采用配套的防爆直型接线盒，一般场合也可采用绞接或焊接。接长时要注意不得超过最大使用长度；④终端：在易燃易爆场合必须采用配套的终端密封盒，一般场合也可采用快干硅胶和热缩套管密封。任何情况下均严格禁止将尾部线芯连接！⑤电源接线盒、T形、直形接线盒、终端均可用卡箍或尼龙扎带紧固在管道上，盒内的防水胶垫不得遗漏，盒内接线处应用快干硅胶防水，在做保温时应将接线盒置于保温层内，但必须在保温层外留下相应的标记。

4）控温仪表和传感器　PTC 产品具有一定的控温能力，一般不需使用控温仪器，如有需要，可采用二位控温仪，温控传感器（热电偶或热电阻）应安装在温度有代表性处，不能接触到电热带。

5）保温层和防水层　保温层和防水层是电伴热系统的重要组成部分，必须严格按照设计要求安装，尤其是在室外，一旦雨水浸入内层，保温能力大大下降，如遇护套破损，可能造成电击穿，发生火花或暗火。因此要加强现场管理，防止施工人员无意识损坏电热带，在绝缘测试合格后应尽快安装保温层和防水层，安装时应防止金属薄板割破电热带护套，固定铁皮的螺钉不得过长，以免刺破护套。

6）其他　经电伴热的管道或容器，在全部施工完成后，应做明显标志，以防误敲误拆；如有需要可在每条管路中安装电流表或功率表，监视电热带的工作情况；如有需要也可在管路中安装漏电保护器，以防不测。施工完成后应组织验收并填写验收表，内容大体应包括：安装地点、安装长度、绝缘电阻、环境温度、启动电流、稳态电流等，并经双方代表签字认可。

7.3 温控伴热电缆的简易测试方法

国产温控伴热电缆质量参差不齐，并由此产生了各种解释。以某公司的产品为例，其依据 IEC1423 标准向用户推荐的简易测试方法如下。

1）起动电流（I_s）或始动电流设备：万用表、电源、插座（最好带开关），温度测试仪。测试步骤：①取 1 m 长电缆（取 3～4 cm 作线头），电缆一头用绝缘带封头，一端要将导线剥出接插头；②在线路上串联万用表并调到（A－）10 A 档；③接通电源并读出瞬间最大电流值即电缆在当时温度环境下空气中的。

2）标称功率　设备：万用表、电源、插座（最好带开关），温度测试仪、不锈钢水杯、保温材料。测试步骤：①取 1 m 长电缆（取 3～4 cm 作线头），接法同上；②水杯盛满水，把电缆缠绕在水杯上并保好保温，使电缆通电后体系温度保持不变 5 min；③接通电源，读出稳态（即电流值保持不变）电流值，记录温度，测量电源电压；④计算功率：$P=VI$（单位 W/m）。

上述方法简单易做，但不精确，仅供参考。但在相同温度及环境条件下，用相同的测试方法，可对不同厂家，相同规格，相同功率的电热带等产品进行对照、比较。

3）绝缘电阻：取 3 m 长电缆，用 DC，2.5 kV 兆欧表测量。没有金属编织的电缆，试验时应浸入水中，电压应施加在两根导体连在一起对水之间，兆欧表要均匀摇至 1 min 再读数。绝缘电阻不小于 500 Ωm。

7.4 选用温控伴热电缆电热带常见问题

1）在防冻保温时选用温控伴热电缆（自控温电热带）的优点　温控伴热电缆在用于防冻保温时，具有伴热管线温度均匀，不会过热，安全可靠；节约电能；间歇操作时，升

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

温启动快速；安装及运行费用低；安装维护简便；便于自动化管理；无环境污染；在选用电热带的最长使用长度内任意剪断使用，重叠、交叉等使用；无需温控，它能自控、自限温度等优点。

2）标称功率　额定电压下，在一定保温层内以电缆伴热的管道温度为 10℃时，每米温控伴热电缆输出的稳态电功率。

3）温控指数　温度每升高 1℃时，电缆输出功率的下降值或温度每下降 1℃时，电缆输出功率的增加值。温控伴热电缆（自控温电热带）维持温度分为三种温度区范围：低温、中温、高温系列，其最高维持温度分别为 (70±5)℃，(105±5)℃，(135±5)℃。

4）最高表面温度　在良好的隔热条件下、在额定电压下工作的伴热电缆表面所能达到的最高温度。此参数对易燃易爆物料或氛围是非常重要的。

5）最高维持温度　用一定型号的电缆伴热某一体系时，能使体系维持到的最高温度。它是一个相对参数，与体系的热损失大小有关，与伴热电缆的最高表面温度有关。若设计得当，可使体系维持在从最高维持温度到环境温度之间的任何温度。

6）最高暴露温度　暴露温度指外部热源施加在电缆上的温度，超过一定温度后会损坏电缆的电热性能；最高暴露温度就是温控伴热电缆所能承受的最高温度。

7）起动电流　指伴热电缆接通电源时瞬间产生的最大电流。一般给出额定电压下系统温度为 10℃时的起动电流。

8）最大使用长度　在单一电源的额定工作电压下，伴热电缆允许使用的最大长度，与额定电压、功率、规格及环境温度有关。超出最大使用长度应另接电源。最大使用长度因安装及使用时的温度、产品的功率大小及工作电压高低影响而变化，使用前一定要参照《简易热工设计》进行初步设计选型。

9）温控伴热电缆（自控温电热带）会不会自身发热而烧毁　电热带相应被伴热体系具有自动调节输出功率，因此不会因自身发热而烧毁，却因实际需要热量进行补偿，故为新一代节能型恒温加热器。

10）如何选用系列温控伴热电缆（自控温电热带）　选用的系列温控伴热电缆又以下条件决定：①需要电伴热的场合：一般区、危险区、防爆区、腐蚀区等场合。②是否确认选用温控伴热电缆（自控温电热带）。③管道最高维持温度。④管道最高偶然性的操作温度。⑤环境最低维持温度。⑥供应电压。⑦阀门、法兰和管架的数目与种类。⑧需要伴热的管道长度。

11）温控伴热电缆（自控温电热带）的寿命　取决于该产品的结构：①镀锡或镀镍铜芯导线（7/0.6，7/0.37，7/0.30，7/0.23，7/0.20）。②内层发热材料（不含氟低温 PTC，含氟低、中、高温 PTC 导电塑料）。③高密度聚乙烯、阻燃聚乙烯或氟塑料绝缘护层和加强护层。④如选用含氟 PTC 系列产品，其使用年限可达 50 年。

12）怎么安装和简单热工设计　一般执行以下步骤。

① 选用电热带：a）根据实际情况，填写设计选型所需参数表（表 16.2-8）。b）根据热损失表，查出每米管道热损失 Q。c）保温材料系数校正。d）阀门、法兰、吊架等管道附件热损失的估算。e）根据使用环境（如：防爆、耐腐蚀）、最大使用长度等因素，决定电热带的型号。f）在电热带功率－温度曲线上，找出维持温度下，选定型号每米电热带的功率 W。g）根据 $\Sigma Q/W$ 的比值，决定选用电热带的数量。

表 16.2-8　设计选型所需参数表

<table>
<tr><td colspan="2">被伴热物名称</td><td colspan="2"></td><td>维持温度/℃</td><td colspan="2"></td></tr>
<tr><td colspan="2">电源电压/V</td><td colspan="2"></td><td>最低环境温度/℃</td><td colspan="2"></td></tr>
<tr><td colspan="2">保护层的材质</td><td colspan="2"></td><td>保护层厚度/mm</td><td colspan="2"></td></tr>
<tr><td colspan="2">是否用蒸汽清扫</td><td colspan="2"></td><td>蒸汽温度/℃</td><td colspan="2"></td></tr>
<tr><td colspan="2">安装地点</td><td colspan="5">室外　易燃易爆　腐蚀物质　油品　一般场合</td></tr>
<tr><td rowspan="2">管道</td><td>公称直径/mm</td><td colspan="2"></td><td>管长/m</td><td colspan="2"></td></tr>
<tr><td>管道材质</td><td></td><td>法兰数</td><td></td><td>吊架或托架个数</td><td></td></tr>
<tr><td colspan="2">阀门品种</td><td colspan="2"></td><td>阀门个数</td><td colspan="2"></td></tr>
<tr><td rowspan="4">容器</td><td>方形</td><td colspan="5">长　　宽　　高　　m</td></tr>
<tr><td>圆筒形</td><td colspan="5">直径　　高</td></tr>
<tr><td>材质</td><td colspan="2"></td><td>人孔个数</td><td colspan="2"></td></tr>
<tr><td>座底类型</td><td colspan="5"></td></tr>
</table>

② 设计选型所需参数：a）功率－温度特性：该特性是模拟管道伴热保温条件下测定的。随体系温度的增加，功率大致呈线性下降，其斜率为体系温度每改变一度时电热带功率的减少量，它反映了功率随温度自动调节的能力。应当指出，电热带的功率是稳定态参数，影响的因素较多，不能简单地用电流乘以电压加以计算。b）最高维持温度：用电热带伴热某一体系，若单位时间内电热带向体系传递的热量等于体系向环境传递的热量，体系的温度便得以维持不变。c）最高承受温度：电热带能承受低于一定温度的外部热源的影响，高于此温度后，功率会缓慢下降而且是积累性的。因此，使用中不要超过电热带的最高承受温度。本参数是选择电热带的主要参数之一。d）最高表面温度：在隔热良好的密闭容器内放足够长度的电热带，在额定电压下达到的最高温度为电热带的最高表面温度。这一参数对有易燃物料或有易爆气体的场合是重要的。e）最大使用长度：电热带可以任意剪短使用，但只能在一定长度范围内任意接长；换言之，不得超过最大使用长度。最大使用长度与额定电压、功率规格及使用时最低环境温度有关。如果要求使用的长度超过电热带的最大使用长度，应当另接电源或使用特殊规格的特长型伴热电缆。

13）安装和热工设计举例

例 1　某室外 $DN80$ mm 软水管，长度 40 mm，此管共有

法兰4对，闸阀3只，吊架7个。当地最低温度为 -25℃，除用岩棉毡厚20 mm保温外，为了预防水流静止时结冰，要求用电热带伴热、维持管温在10℃左右。

① 计算最大温差：$\Delta T = T_m - T_a = 10 - (-25) = 35℃$

② 管道热损失：由表16.2-9查得，当温差为30℃及40℃、保温层厚为20 mm时，室外 *DN*80 管道的热损失为19.8及26.7 W/m。用内插法求得温差为35℃保温层厚度为20 mm时的热损失为：

$$19.8 + 5\ (26.7 - 19.8)\ /\ (40 - 30) = 23.3\ \text{W/m}$$

③ 保温材料系数较正：表中的数据是用玻璃纤维作为保温材料，其他材料应乘以保温材料系数。由附表查得岩棉毯的 f 为1.20。故温差为35℃、岩棉毯20 mm保温的 *DN*80 管道的热损失为：$23.3 \times 1.20 = 27.9$ W/m

④ 管道附件热损失：等当于同管径同保温层的管长为：

闸阀：$3 \times 1.3 = 3.9$ m；法兰：$4 \times 2 \times 80/1\ 000 = 0.6$ m；吊架：$7 \times 3 \times 80/1\ 000 = 1.7$ m

⑤ 电热带的总长度及最大能耗。需要功率为27.9 W/m的电热带。

其总长度为：$40 + 3.9 + 0.6 + 1.7 = 46$ m；

最大能耗（-25℃时）：$46 \times 27.9 = 1.3$ kW。

⑥ 仪表：当环境温度由 -25℃上升至0℃时，管道温度将升至10℃以上，但一定小于35℃，能耗则肯定小于1.3 kW，具体数值可由电热带的控温特性加以估算。显然，当环境温度升至10℃以上，就没有必要再用电热带，因此，可以采用温度继电器或控温仪表。

⑦ 选电热带：因软水管运行中无需蒸汽清扫，新管道可先清扫后，再安装电热带；该管道不在易燃易爆地区且无大量油污，故可选DXW系列基本型产品，从功率及电热带最好能延管道全长敷设考虑，选DXW25-220电热带为好，在10℃时它能提供的功率为25 W/m。

电热带总长为：$46 \times 27.9/25 = 51$ m

由产品样本中的最大使用长度与熔断器表可知，型号为DXW25的电热带在 -25℃起动时，选用20 A熔断器的最大使用长度为65 m，可以满足要求。

表16.2-9　单一电源最大电热带长度（L_{sm}）$T_a = -10℃$（电热带起动时的最低环境温度）

电热带种类	DXW-10 DWK-10	DXW-15 DWK-15	DXW-25 DWK-25	DXW-35 DWK-35	ZXW-35 ZWK-35	ZXW-45 ZWK-45	
电气保护	单一电源最大电热带长度（L_{sm}）						开关/A
启动开关	45	35	20	16	18	14	10
	55	40	25	20	20	16	15
	65	50	30	40	25	20	16
	110	85	50	65	45	35	20
	165	125	75	70	65	50	25
	180	135	80	85	70	55	30
	200	165	100	105	85	65	32
	—	—	130	—	110	85	40
	—	—	—	—	115	100	60
	—	—	—	—	—	100	80

注：单一电源最大电热带长度（L_{sm}）$T_a = -20℃$（电热带起动时的最低环境温度）。

例2　某钢制容器直径 $D = 1.5$ m；高 $H = 3$ m；安装在室外无油污、非易燃区且不用蒸汽清扫；要求维持温度不低于30℃；最低环境温度 -20℃；拟用岩棉毯80 mm保温。求总热损失并选择加热带。

① 最大温差：$\Delta T = 30 - (-20) = 50℃$。

② 由表查得单位面积热损失为：25 W/m²。

③ 乘保温材料系数：$25 \times 1.2 = 30$ W/m²。

④ 容器总面积：$S = \pi D\ (D/2 + H)$

$$= \pi \times 1.5\ (0.75 + 3) = 17.7\text{m}^2。$$

⑤ 总热损失：$Q_D = 17.7\ \text{m}^2 \times 30\ \text{W/m}^2 = 531$ W。

⑥ 选电热带：据题设条件，可选DXW35-220电热带；由功率-温度曲线查得DXW35电热带在维持温度为30℃时的功率为25 W/m。

⑦ 电热带总长：$L = 531/25 = 22$ m。

14）温控伴热电缆、自控温电热带、自限温电热带简易热工设计　当管道用温控伴热电缆伴热时，如果要确定所需电缆功率，缠绕节距和长度，需要知道管道所要维持的温度、最低环境温度、管道尺寸、保温层的材料和厚度：

① 计算热损失：a）首先确定维持温度 T_m 和最低环境温度 T_a 之间的温差：$\Delta T = T_m - T_a$。b）从表16.2-10中查出保温层材料系数 K_i。c）根据管道尺寸和保温层厚度，从表16.2-11中查出热损失系数 Q_a，若管道在室内，则所得热损失系数应 ×0.9。d）管道的热损失：$Q_p = \Delta T \times K_i \times Q_a$。

② 选择所需温控伴热电缆的功率：从功率-温度特性曲线中选择温控伴热电缆的功率输出 Q_h 应等于或大于管道的热损失 Q_p 对于非金属管道，曲线中的 Q_h 应 ×0.7。

在有些情况下，选用比计算的管道热损失 Q_p 低的功率输出的温控伴热电缆也可以获得满意的效果。此时需要螺旋缠绕在管道上，缠绕节距和长度的计算步骤为：a）计算功率扩大系数：功率扩大系数 $R_p = Q_p \div Q_h$；b）确定节距；c）确定长度：电缆长度 $L_h = L_p \times R_p$（L_p 为管道长度）。

表16.2-10　不同保温材料对应的 K_i

保温材料	保温材料 K_i
玻璃棉	1.00
硅酸钙	1.48
泡沫聚氨酯	0.67
泡沫橡胶	1.19
矿渣棉	1.20
泡沫塑料	1.48
膨胀珍珠岩	1.90

15）温控伴热电缆、自控温电热带、自限温电热带简易热工设计

① 安装前准备：a）所有电伴热电缆均必须进行电路连续性和绝缘性能的测试，不符合规定的不能使用。b）电气设备和控制均必须进行外观检查，有变形、有裂纹，器件不全又无法修复的，不能使用。c）安装前，应先按照电伴热系统要求，逐一核对管道编号，确认无误后，才能进行安装。d）没有产品标记，或标记模糊不清，无法辨认的产品，不能安装。e）电伴热带系统安装前，被伴热管道必须全部施工完毕，并经水压试验（或气压气密试验）检查合格。

② 相关电气设备：a）所有的自控温电热带（温控伴热电缆）的电源部分，都需要接上过流和漏电保护开关，作为必要的电气保护。与电热带的相关电气设备需要符合中国的电气规程。b）单一的温控伴热电缆的最大使用长度（包括中间多个接头相互接上的和度之和）必须小于或等于最大电热带标定的长度（L_m）。c）单一电源最大电热带长度与过流漏电保护开关的容量关系可查表 16.2-9。d）电路对地漏电保护：根据 IEEE 规范建议，每一电热带线路应采用 30 mA。对地漏电开关做电气保护，特别是在防爆区、危险区、或腐蚀区，当管道需经常维修和电热带容易受到机械损坏的区域。e）配电箱可采用标准配置。

表 16.2-11　热损失系数 Q_a 对照表

管道尺寸	保温层厚度/mm						
/in	15	25	40	50	65	75	100
1/2	0.30	0.24	0.18	0.18	—	—	—
3/4	0.35	0.24	0.18	0.18	—	—	—
1	0.41	0.30	0.24	0.18	0.18	—	—
1½	0.53	0.35	0.24	0.24	0.18	—	—
2	0.65	0.41	0.30	0.24	0.24	—	—
2½	0.77	0.47	0.35	0.30	0.24	—	—
3	0.95	0.53	0.41	0.30	0.30	—	—
3½	1.06	0.59	0.41	0.35	0.30	0.30	
4	1.18	0.65	0.47	0.35	0.35	0.30	0.24
6	1.65	0.89	0.65	0.53	0.41	0.35	0.35
8	2.07	1.12	0.77	0.59	0.53	0.47	0.30
10	2.60	1.36	0.95	0.77	0.59	0.53	0.41
12	3.01	1.60	1.12	0.83	0.71	0.59	0.47
14	3.31	1.71	1.18	0.95	0.77	0.65	0.53
16	3.78	1.95	1.34	1.06	0.89	0.71	0.59
18	4.20	2.19	1.48	1.18	0.95	0.83	0.65
20	4.67	2.42	1.65	1.24	1.06	0.89	0.71
24	5.56	2.84	1.95	1.48	1.24	1.06	0.83

编写：益小苏（北京航空材料研究院）

第3章 梯度功能复合材料

1 梯度功能材料诞生的社会背景及意义

随着现代科学技术的发展，人们对材料使用性能的要求越来越高，新材料也不断涌现。1986年2月，美国总统里根在新年咨文中发表了关于东京-华盛顿间只需两小时的特超音速客机“New Orient Express”开发计划，在欧洲也实施了各种计划，如英国的载人航天飞机“HOTOL”，德国的SANGER计划及俄罗斯的图-2000计划等，日本科学技术厅航空宇宙研究所在1988年7月召开的“宇宙往返输送技术讲演会”上发表了具有挑战性的宇宙往返和特超音速客机两用的航天飞机开发计划。为了推进该计划，作为其基础的发动机，机体材料和飞行控制技术等的开发是很必要的，但由于新型航天往返飞机是以非垂直上升姿势穿越大气层的，必须在大气层中长时间飞行加速，其速度可达8~25马赫数。飞行过程中机体表面与空气磨擦将产生很高的温度。据模拟计算，在27 000 m的高空，巡航速度为8 M时，机头表面温度将达到1 800℃，冲压发动机进气口处也能达到1 700℃以上。此外，其发动机燃烧室也将承受2 000 K以上高温燃气流的强烈冲击（热流密度为5 MW/m^2）。在这样高的热负荷下，必须利用所带燃料液氢（-253℃）对机体和发动机进行有效的冷却。如此苛刻的工作环境对机体热防护系统和发动机材料提出了极高的要求——一侧要有优异的耐热隔热特性以承受2 000 K以上的高温和热冲刷，另一侧又能耐低温且导热性良好，以提供足够的强制冷却作用；同时材料要有优良的强韧性以承受机械载荷和温度梯度引起的热应力，达到一定的耐久性和使用寿命。因此作为机体材料的隔热型超耐热材料的开发是必不可少的。

根据上述背景，以新野正之为中心的日本科学技术厅航空宇宙研究所的研究者和东北大学的材料研究者们于1987年提出了“梯度功能材料”（Functionally Graded Materials，FGM）的新概念。其基本思想是：为了避免陶瓷/金属复合部件在使用过程中，因陶瓷与金属间在热膨胀系数、热导率、弹性模量及强度、韧性等物理性能和力学性能上的巨大差异所产生的过高界面应力而致使陶瓷层开裂及剥落现象，陶瓷与金属不是直接接触连接，而是在陶瓷与金属两者之间形成一个在成分、组织组成及性能上均呈梯度连续变化的过渡区，其典型的用作防热结构的梯度功能材料如图16.3-1所示，通过控制其成分、微观结构和孔隙率，使外层陶瓷与内层金属的热膨胀系数差得到补偿，使结合部位的界面消失，从而得到热应力缓和的高性能梯度功能材料。这样，一方面避免了两者间因物理及力学性能上的巨大差异所造成的界面应力等问题，另一方面又能充分缓和材料在使用过程中

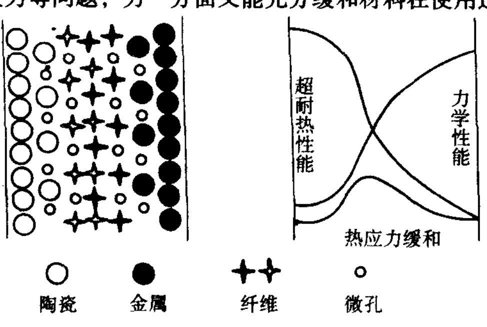


图16.3-1 FGM的概念

因高温度梯度落差所造成的热应力。此外，梯度功能材料另一大优点，是可根据工件的实际服役条件要求，对FGM的组成、结构等进行灵活柔性设计而达到预期的要求。

梯度功能材料技术一致被认为是未来航空、航天、核能等国防武器装备的核心关键技术，对武器装置及国防科技发展具有重要作用和意义。除了作为防热结构材料，FGM还在生物医学、化学工程、信息工程、光电工程、民用及建筑方面也有着广阔的应用前景。

2 国内外研究动态和进展

自1987年FGM概念提出以后，立即引起了日本、德国、美国、瑞士、俄罗斯等国的高度重视，日本更是将开发FGM视为十大尖端科学新的主要战役之一，日本科技厅在1987年即开始实施“关于缓和热应力的FGM的基础技术研究及开发”，制定了分两阶段实施的FGM五年研究计划。第一期（1987~1989年）实施计划已经完成，在材料设计、合成和评价方面进行了许多开创性的工作，制备了一系列不同体系的厚度为1~10 mm、直径30 mm的梯度功能材料。第二期（1990~1991年）研究计划也于1991年完成，目标是制得厚1~10 mm、30 cm见方的较大规格板材或具有同样面积、形状复杂的制品。同时成立了有100多个高校、研究院所和大公司参加的梯度功能材料研究会，以便协调全国FGM的设计、合成和评价方面的工作，并召开各种研讨会进行学术交流。1993年日本开始实施FGM研究的第二个国家级五年计划，已将工作重点转向模拟件的试制及其在超高温、高温度梯度落差及高温燃气高速冲刷等条件下的实际性能测试评价上。

梯度功能材料的出现也引起了世界其他国家材料工作者的极大兴趣。美国的国家宇航局和德国的航空研究所等都在积极从事FGM的研究。各国都把耐热隔热FGM及其制备技术作为重点关键技术来研究开发，国际上有关FGM的研究开发活动异常活跃，每两年定期召开的FGM国际研讨会从1990年在日本的仙台召开第一届开始至1998年已连续召开了五届。

我国也于20世纪80年代末开始了对FGM的研究工作，目前国内已开展FGM研究工作的有十余家单位，但开展的研究都是基础性的探索工作，总体开发水平尤其是应用研究及先进制备技术方面同国外先进水平间尚存在很大差距。

3 FGM研究方法

FGM研究开发部门由材料设计、材料合成和性能评价三部分组成。

研究目标是根据材料使用条件而制定的，包括材料所应达到的耐热温度、耐热温差、热导率、机械强度等。材料设计部门搜集材料的各种性能数据，建立数据库，根据功能目标以及制造成本等因素，选择材料体系，然后将使用条件和材料数据代入进行计算，得到使热应力最小的最佳成分分布。

材料合成部门根据材料体系和成分分布研制材料合成工艺，制备符合最佳成分分布的试样或试件。

性能评价部门对试样或试件进行各种性能测试，如力学性能、热冲击试验、热落差试验，将实测值反馈给材料设计部门，完善数据库，进行成分分布调整达到所需性能，指导材料合成部门制备试样或试件。

3.1 材料设计

现代航空、航天及核反应堆等承受极高热载的结构设计领域中，要求材料既能耐超高温，又能承受巨大的内外温差。这就要求同一件材料的两侧具有不同的性能或功能，又希望不同性质的两侧结合得完美，避免在苛刻使用条件下因性能的不匹配而发生破坏。一般的均质复合材料是难于满足要求的。如果采用一侧的简单的覆合表面涂层，则在两类材料之间存在明显的界面，将因热膨胀系数的严重失配而在界面处产生巨大的热应力，导致材料的破坏。梯度功能材料（Functionally graded Materials，FGM）是通过连续改变两种材料的组成和结构，使其内部界面消失，并导致材料物性值的倾斜变化，从而达到缓和热应力的目的。

作为缓和热应力型 FGM，其组分的分布变化必须与之相适应。因为组分分布的变化导致物性值的不均匀变化，从而使热应力的分布发生变化。如果控制物性值使热应朝相抵消的方向变化，则在均质材料下存在的热应力就可在这种非均质化的措施下到缓和甚至消除。设计 FGM 一般应经过以下几个环节：首先要根据构件的形状和实使用条件，计算材料截面的热应力分布。根据热应力抵消或缓和的基本原则确定最简单可行的材料物性值分布。然后，基于设计知识库、按照材料的复合法则选择合适的材料组合。最后，基于材料性能数据库和材料强度判据，根据既定的物性值分布设计最佳的材料组合及组分分布，完成材料的梯度化设计。

3.2 组成分布函数的确定

FGM 材料与普通材料不同，它是沿着某一方向其各组元的成分发生连续变化，因此必须建立材料成分与成分梯度方向位置之间的函数关系。由于材料内部的热应力分布和应力水平主要依靠梯度层的组成和性质，所以对于不同的组层和机构，材料会产生不同的径向，环向和层间撕裂等破坏形式，所以通过优化设计的梯度材料组成分布来控制其各种破坏形式更加重要。目前采用较多的组成分布函数是：

$$f_1(x)=\left(\frac{x}{l}\right)^P \tag{16.3-1}$$

式中，f 为陶瓷体积分数；l 为试样厚度；x 为陶瓷组分的位标；P 为陶瓷组成形状分布指数，可见梯度材料的破坏形式与组成分布形状指数 P 有很大关系，优化设计步骤是：在 P 取不同数值的条件下，分别得出材料内的最大轴向应力，径向应力，环向应力及切应力与 P 的关系曲线，从而选出 P 值；然后检查各不同分布情况下最大应力是否超过其所处梯度层的许可强度以调整 P 值；同时还需要考虑应力分布规律，如高温侧陶瓷局部的拉应力，弹塑性代替弹性分析等。

同时也有很多学者采用复杂的幂函数形式的成分分布函数，假定梯度功能材料构成要素为 A（如陶瓷）、B（如金属）和孔隙，各组分体积比分别为 V_A，V_B，V_P，则有下式成立：

$$V_A+V_B+V_P=1 \tag{16.3-2}$$

为处理简便，令

$$V'_B=V_B/(V_A+V_B) \tag{16.3-3}$$

则梯度功能材料成分分布函数可表示为：

$$V'_B=f(x)=\begin{cases}f_0,\ 0\leqslant x<x_0\\(f_1-f_0)\left(\dfrac{x-x_0}{x_1-x_0}\right)^n,\ x_0\leqslant x\leqslant x_1\\f_1,\ x_1<x\leqslant 1\end{cases}$$

式（16.3-4）

式中，x 为成分点距表面的距离与总厚度的比率，即相对距离或相对厚度；x_0，x_1 为内、外表面非梯度层的相对厚度；f_0，f_1 为内、外表面上的成分比率；n 为控制梯度成分分布的参数。

若将孔隙分布单独处理，则有：

$$V_A=(1-V_P)(1-V'_B) \tag{16.3-5}$$
$$V_B=(1-V_P)V'_B$$

当 $V_P=0$，即材料中无气孔时，式（16.3-3）、式（16.3-4）得到简化，且 f_0、f_1 分别为 0 和 1。

3.3 FGM 材料物性值的理论预测

从热应力的计算到物性值的梯度设计，这种梯度化如何确定呢？如果直接计算均质材料的应力分布，则难以找出使之热应力得到缓和的梯度化的量度。对于特定构件，首先可以在一个假设物性值梯度下计算其截面内的热应力分布，然后确定使热应力得到缓和的梯度量度。如果假设的梯度随截面变化，则将给计算带来很大困难。因此，可以先假设物性值梯度为某一个定值 k，即物性值在厚度方向线性变化，以通过计算热应力而求得这个 k 值。这就是 FGM 物性值的线性模型。线性模型的建立，将使问题变得大为简化，同时也使 FGM 的实际制造变得更为可行。事实上，通过梯度化的设计而使热应力各处均为零是不可能的，也是毫无必要的。我们的目的是缓和而不是消除热应力，这就是线性模型建立的基础。

非均质材料的物性参数（E，G，α，λ，μ）是由微观结构决定的“混合律”推算所得。依据这种“混合律”可以半定量的确定混合比不同材料的物性参数值。Wakashima 等对混合律进行了研究并将其应用于 FGM 研究中。假设 FGM 由陶瓷和金属的物性参数构成，P_1，P_2 分别表示纯陶瓷和纯金属的物性参数，f_1 和 f_2 为体积分数，$f_1+f_2=1$（图16.3-2）。最简单最常用的混合律为线性组合：

$$p=f_1p_1+f_2p_2 \tag{16.3-6}$$

FGM 的有效物性参数值为一算术平均值。调和混合律的表达式为：

$$\frac{1}{p}=\frac{f_1}{p_1}+\frac{f_2}{p_2} \tag{16.3-7}$$

FGM 的有效物性参数值为一调和平均值。而更一般的表达式则如：

$$P=f_1p_1+f_2p_2+f_1f_2Q_{12} \tag{16.3-8}$$

其中，Q_{12} 为与 f_1，f_2，P_1，P_2 相关的函数。

在 FGM 中，物性参数随成分、组织和合成工艺的不同而不同，通常应在实验中测定出这些数据。作为估算，FGM 内物性参数可用混合平均法则求得：

$$P_x=V_A(x)P_A+V_B(x)P_B+V_A(x)V_B(x)Q_{AB} \tag{16.3-9}$$

式中，P_x 为宏观物性值（弹性模量、泊松比、热导率和热膨胀系数）；P_A、P_B 为各组分的基本物性值；Q_{AB} 为 V_A、V_B、P_A、P_B 及 V_P 的函数。

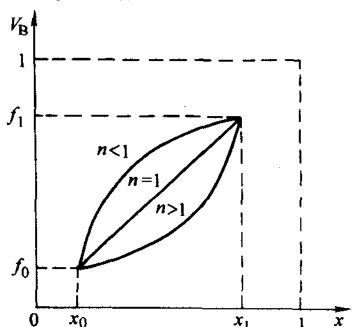


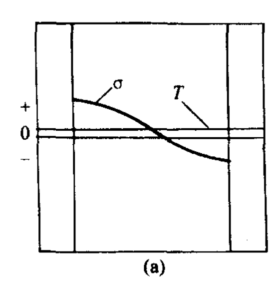
图 16.3-2 FGM成分构成和成分分布函数

3.4 FGM的热应力解析

超耐热型FGM存在两方面的热应力缓和问题。一是材料制造过程中的残余热应力缓和，二是在实际使用环境-温度梯度场中的热应力缓和。由于材料制备和实际工作环境所具有的热、力问题的初始与边界条件的差异，两类热应力的分布截然不同，所要求的最优组成分布也不一致。因此，在FGM设计过程中，必须将两类热应力分布情况综合起来考虑。

值得注意的是，虽然FGM制备和使用条件所要求的优化组成分布对另一条件下的热应力缓和也是有效的（尽管不是最优的）。以陶瓷/金属FGM为例，由于陶瓷热膨胀系数一般小于金属，故从制备温度冷却到室温后，FGM内部形成由陶瓷一侧的拉应力到金属一侧的压应力的分布，见图16.3-3a，在大温度差环境中使用时，这一应力状态发生反转，即陶瓷一侧由于温度高、膨胀量大形成压应力，金属一侧则形成拉应力，见图16.3-3b。可见，使用条件下热应力由于FGM制备应力的相消作用而降低。

因此，热应力缓和型FGM的设计也包含制备与使用应力的缓和这两个方面。首先，要合理地调配FGM的组成和结构分布，使材料在由烧结温度降到室温的过程中产生一个合理的热应力缓和分布，得到满足要求的结构材料。其次，FGM在大温度落差条件下缓和热应力所要求的组成分布及制备残余应力的叠加效应，做出最优设计。



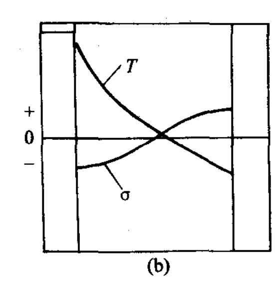


图16.3-3　金属/陶瓷FGM的温度和热应力分布

考虑如图16.3-3a所示无因次厚度 $0\leqslant x\leqslant 1$ 的无限大FGM平板在稳态温度场中的热应力分布，材料受热时内部的温度分布如图16.3-4所示。可由热传导和弹性理论求得如下：

热传导方程为：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left[\lambda(x)\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}\right]=0 \qquad (16.3\text{-}10)$$

对于 A、B 两组分系，温度分布为：

$$T(x)=K\int_0^x\frac{\mathrm{d}t}{(\lambda_A-\lambda_B)T^n+\lambda_B}+T_0 \qquad (16.3\text{-}11)$$

式中，λ 为热导率，常数 $K=\dfrac{T_0}{\int_0^1(\lambda_A-\lambda_B)T^n+\lambda_B}$。

材料内部热应力分布为：

$$\sigma(x)=-E(x)\alpha(x)[T(x)-T_1] \qquad (16.3\text{-}12)$$

式中，$E(x)$、$\alpha(x)$ 分别为弹性模量和热膨胀系数在 x 成分点的估算值。

对于非温态热传导情形，热传导方程用下式描述：

$$C(x)\rho(x)\frac{\partial T(x,t)}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x}\left[\lambda(x)\frac{\partial T(x,t)}{\partial x}\right] \qquad (16.3\text{-}13)$$

式中，T、t、C、ρ、λ 分别表示温度、时间、比热容、密度、热导率。

根据上式可用数值解法求出材料内温度分布。内应力分布可用下式表示：

$$\sigma(x)=\frac{E(x)}{1-\nu(x)}[C_1x+C_2-\alpha(x)\Delta t(x)] \qquad (16.3\text{-}14)$$

式中，ν 为泊松比；C_1、C_2 为由边界条件决定的常数；ΔT 为各点温度与基准温度之差，基准温度为消除应力的初始温度。

变换坐标作类似处理，可解决圆筒或球壳问题。

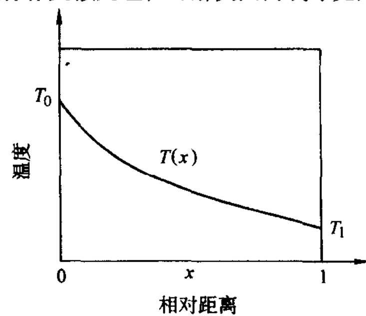


图16.3-4　FGM温度分布

由于采用的近似理论不同，派生出不同的优化设计方法，这里重点介绍最有代表性的Noda.N法。金属与陶瓷复合材料在高温环境下使用时，其界面处产生的热应力是材料失效的主要原因。因此，服役过程中所产生的热应力大小及其分布状况是制约材料性能的关键因素，也是FGM优化设计的理论依据。FGM的设计指导思想是通过连续改变材料配比方法，实现物性参数沿梯度方向上的连续变化，而这又相当明显地影响整个材料的热应力分布。因此，存在着一个以热应力大小为目标的最优化设计问题，实际上就是选取一个梯度分布函数，最大限度地缓和热应力。金属与陶瓷FGM的几何模型，如图16.3-5所示，其中 h 为梯度层厚度，金属与陶瓷的组分在 z_1 方向上呈梯度分布，并且梯度层中金属粉末的含量服从指数形式的梯度分布函数 $g(z_1)$，且

$$g(z_1)=\left(\frac{z_1}{h}\right)^n \qquad (16.3\text{-}15)$$

梯度层中合金粉末总的体积分数 f 可由积分式求出，即

$$f=\frac{1}{h}\int_0^h g(z_1)\mathrm{d}z_1=\frac{1}{n+1} \qquad (16.3\text{-}16)$$

在梯度层的表面处 f 为0，在底面处 f 为100%，即当 $n=\infty$ 时，$g(z_1)\equiv 0$，此时退化为纯陶瓷层；当 $n=0$ 时，$g(z_1)\equiv 1$，此时退化为纯金属层。因此，n 的不同取值能惟一地描述金属粉末的过渡方式，并且能惟一地确定梯度层中的两种粉末的配比，故梯度分布函数 $g(z_1)$ 的优化问题就转变为梯度分布指数 n 的优化问题。在梯度层中因 n 的不同，各层的物性参数可以利用简单的混合规则求出。梯度层中任一位置 z_1 处梯度层的特性参数为：

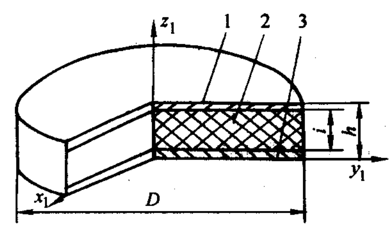
$$F(z_1)=g(z_1)F_m+[1-g(z_1)]F_c \qquad (16.3\text{-}17)$$

式中，F 可以代表各种物性参数，如弹性模量 E、泊松比 γ 和热膨胀系数 α 等，下标 m、c 分别代表纯金属和纯陶瓷。在梯度层中，因 n 数值不同，材料的物性参数沿 z_1 方向呈现有规律变化，即从纯陶瓷性逐渐过渡到纯金属性。为求解梯度层中的温度分布函数 $T(z)$ 与热应力分布函数 $\sigma_{(z)}$，首先求出FGM的热传导方程。假设热导率 $\lambda_{(z)}$ 沿厚度方向任意变化，如图16.3-5所示。

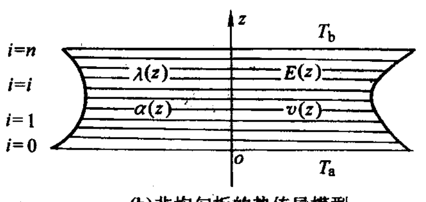
沿厚度方向的一维热传导方程为：

$$\frac{\partial}{\partial z}\left(\partial(z)\frac{\partial T}{\partial Z}\right)=0 \qquad (16.3\text{-}18)$$

引入边界条件，$z=0$ 时，$T=T_a$；$z=1$ 时，$T=T_b$。其中 z 为无量纲坐标，$z=Z/t$。根据式(16.3-18)及边界条件，采用积分法便能求出满足边界条件的温度分布函数 $T(z)$，即



(a) 金属陶瓷 FGM 的几何模型



(b)非均匀板的热传导模型

图 16.3-5 金属陶瓷 FGM 几何模型和热传导模型

1—陶瓷层；2—梯度层；3—金属层

$$T(Z) = T_a + \frac{(T_b - T_a)\int_0^z \frac{dz}{\lambda(z)}}{\int_0^1 \frac{dz}{\lambda(z)}} \qquad (16.3\text{-}19)$$

由于梯度层中每一单层的实际厚度相对于长度很小，因此，该单层可以认为无限长且周边自由，则因热弯曲而在层厚方向上引起的热应力分布 $\sigma(z)$ 为：

$$\sigma(z) = \frac{E(z)}{1-\nu(z)}\left\{\varepsilon_0 + \frac{1}{R}z - \alpha(z)\left[T(z) - T(0)\right]\right\} \qquad (16.3\text{-}20)$$

式中，$E(z)$、$\nu(z)$、$\alpha(z)$ 分别为弹性模量、泊松比和线胀系数；$T(0)$ 为层处于无压力状态时的初始温度；ε_0、R 分别为变形后层在 $z=0$ 处的应变分量和率半径。

ε_0、R 则可由层的弯曲力矩和内应力的平衡条件求出，即：

$$\sigma(z)z\mathrm{d}z = 0 \quad \int_0^1 \sigma(z)\mathrm{d}z = 0 \qquad (16.3\text{-}21)$$

根据式（16.3-18）、式（16.3-19）便可确定 ε_0 和 R。由于梯度层中金属与陶瓷组分是任意和连续变化的，每一层材料的物性参数又可通过式（16.3-20）求出，若将求出的物性参数代入式（16.3-18）、式（16.3-19），便可求出沿材料厚度方向的温度分布函数 $T(z)$，从而求出热应力分布函数 $\sigma(z)$。不同梯度层数的 FGM，其热应力分布 $\sigma(z)$ 是不同的，因此，通过优化设计可求出热应力最小时的梯度分布指数 n，即为最优化设计方案。

川崎亮等人对 ZrO_2/SUS_3O_4 系从烧结温度 1 350℃冷却到室温的热应力进行了解析。组成分布函数按式（16.3-3）取为 $C=(x/d)^n$，其中 d 为中间梯度层厚度（mm），x 为与纯 ZrO_2 距离（mm），C 为 SUS 体积分数，n 为形状指数。最大轴向应力对 ZrO_2/SUS_3O_4 直接接合体（$d=0$）的相应值作了归一化处理。可见，中间梯度层的引入显著降低了热应力；热应力缓和效果强烈依赖于梯度厚度和组成分布形状；最优组成分布形状指数 n 约为 0.7。

以 N.Noda 为首的研究小组还讨论了稳态及瞬态的无限长板，空心圆筒，空心球等一维热传导及相应的热弹性应力问题。所研究的课题均假定 FGM 的物性系数仅仅沿材料厚度方向任意变化，并将其表示为体积分数 V_m 和孔隙度 P 的函数，金属的体积分数 V_m 和孔隙度 P 由下式给出：

$$V_m = \xi^m \qquad P = A\xi(1-\xi) \qquad 0 \leqslant A \leqslant 4 \qquad (16.3\text{-}22)$$

式中，ξ 为位置坐标，利用材料性质的适当混合规则，可以求得沿材料厚度方向的温度分布 T，进而可以求得热应力分布 σ；

假设一物体具有各向同性和非均匀材料性质，无内热源稳态的热传导方程由下给出：

$$\frac{\partial}{\partial x}\left\{\lambda(x,y,z)\frac{\partial T}{\partial x}\right\} + \frac{\partial}{\partial y}\left\{\lambda(x,y,z)\frac{\partial T}{\partial x}\right\} + \frac{\partial}{\partial z}\left\{\lambda(x,y,z)\frac{\partial T}{\partial x}\right\} = 0 \qquad (16.3\text{-}23)$$

式中，$T=T(x,y,z)$ 为变量，$\lambda(x,y,z)$ 为非均匀材料的热导率，x，y，z 为坐标系，可要获得方程（16.3-23）的精确解几乎是不可能的，然而，对一些简化了的一维问题却能够进行解析研究。

设有一厚度为 b 的板，现在考虑沿板的厚度方向的一维热传导问题，假定导热系数 $\lambda(x)$ 沿厚度方向任意变化及板的两表面保持常温 T_a 和 T_b，热传导方程和热边界条件可以写为：

$$\frac{\partial}{\partial x}\left\{\lambda(x)\frac{\partial T}{\partial x}\right\} = 0 \qquad (16.3\text{-}24)$$

$$x=0,\ T=T_a \qquad (16.3\text{-}25)$$

$$x=1,\ T=T_b \qquad (16.3\text{-}26)$$

式中，x 为无量纲坐标（$x=X/b$），由此我们能够获得方程（16.3-23）和方程（16.324）的温度解 $T(x)$ 为：

$$T(x) = T_a + (T_b - T_a)\int_0^x \frac{\mathrm{d}x}{\lambda(x)} \Big/ \int_0^1 \frac{\mathrm{d}x}{\lambda(x)} \qquad (16.3\text{-}27)$$

在求出温度场后，为了求解非均匀板的热应力，假定该板无限长，且周边自由，因热弯曲而在板内引起的热应力分布可用下式得到：

$$\sigma(x) = \frac{E(x)}{1-\nu(x)}\left\{\varepsilon_0 + \frac{1}{\rho}x + \alpha(x)\left[T(x) - T_0\right]\right\} \qquad (16.3\text{-}28)$$

式中，$E(x)$ 为弹性模量；(x) 为泊松比，$\alpha(x)$ 为线胀系数；T_0 为自由边界条件的初始温度；ε_0 为下表面（$x=0$）的应变分量；ρ 为变形后板下表面的曲率半径；常数 ε_0，ρ 由下式确定：

$$\int_0^1 \sigma(x)x\mathrm{d}x = 0; \int_0^1 \alpha(x)\mathrm{d}x = 0 \qquad (16.3\text{-}29)$$

将式（16.3-26）代入式（16.3-27）中便可以求出 ε_0，ρ，然后假定板的高温表面材料为陶瓷，板的低温表面为轻金属，在陶瓷和金属之间的非均匀组分是任意的和连续变化的，从而 N.Noda 等完成了由 ZrO2 和 Ti－6Al－4V 组成的 FGM 板的热应力计算。

大连理工大学刘书田和程耿东利用均匀化理论建立复合材料宏观与微观结构表征量之间的关系，同时基于连续体拓扑优化问题的提法基础上，建立了金属－陶瓷系热应力缓和型 FGM 优化设计问题的提法，确定了使得实心圆柱体内热应力。李臻熙对 Al_2O_3－Ti 系梯度功能材料在制备过程中产生的残余热应力进行了弹性有限元分析。讨论了梯度层数目，梯度层厚度和成分梯度指数对应力大小和分布的影响，优化出了各种最佳参数。非梯度功能材料与优化后的梯度功能材料的残余热应力对比结果显示：梯度功能材料缓和热应力的效果十分显著。Walanabe 等基于线弹性理论采用有限元法计算了盘型 FGM 样品的轴向和径向，环向和切应力，通过调整组成分布以降低残余热应力，从而优化了 FGM 的设计。张联盟等采用有限元法对热弹性假设条件下的 MgO/Ni，TiC/Ni，PSZ/Mo 系数种 FGM 在制备和使用过程中产生的热应力进行了分析，结果表明残余热应力与 FGM 的组成分布密切相关的位置。李臻熙等采用有限元法对 Al_2O_3/Ti 系 FGM

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

在制备过程中的残余热应力进行了线弹性分析，结果认为梯度层数目的增加，可有效降低残余热应力，但当梯度层数达到一定值（$n>8$）后，残余热应力下降趋于平稳，应力缓和效果不明显，随着梯度层厚度的增加，残余热应力逐渐降低，存在最佳组成分布指数 N，使各残余热应力分量均降低至最低值。

梯度材料的性能能否连续平稳变化，主要取决于组成成分的连续变化。因此，组成的优化设计显得格外重要。梯度材料的特点是其材料参数随空间而变化，即材料的物性参数是坐标的函数。因此，所有描述 FGM 的控制方程都是非线性的，要想得到它的精确解几乎是不可能的，为求解往往对这种非线性系统采用适当的近似理论。选择合理的组分分布指数 N，可以大幅度的缓和热应力，并调整最大热应力。虽然从理论上来讲，FGM 从材料到构成都是可设计的，但目前尚难以做到。很重要的一个原因是材料基本物性数据的缺乏。FGM 微观构成的多元化和非均匀性使 FGM 物性分布与变化规律复杂化，难以准确预测 FGM 物性值。就设计方法本身而言，其发展方向是以数据库为依托，将知识库与模型方法库相结合而形成的网络化智能开发系统，也存在着材料物性数据的积累和建库、模型方法库和知识工程的建立和完善等问题，均有赖于对材料化学成分、组织结构与性能关系及其变化规律的深入研究。

3.5　FGM 制备技术

本节着重介绍一下 FGM 的制备技术研究现状，目前 FGM 制备方法主要有：粉末冶金法、等离子喷涂法、激光熔覆法、气相沉积法、自蔓延高温燃烧合成法等。

（1）粉末冶金法

粉末冶金法先将原料粉末按不同混合比均匀混合，然后以梯度分布方式积层排列，再压制烧结而成。按成形工艺可分为直接填充法、喷射积层法、薄膜叠层法、离心积层法、粉浆浇注法和涂挂法等。

1）直接填充法　混合粉经造粒、调整流动性后直接按所需成分在压模内逐层充填，并压制成形。工艺简便，但其成分分布只能是阶梯式的，积层最小厚度约为 0.2 ~ 0.5 mm。

2）喷射沉积法　原料粉各自加入分散剂搅拌成悬浮液，导入混合均匀后一边搅拌混合，一边用压缩空气喷射到预热的基板上，通过计算机控制粉末浆料的流速及 $X-Y$ 平台的移动方式可得到成分连续变化的沉积层，喷射沉积层经干燥后经冷压成形再热压烧结即得到 FGM，所用的喷射装置原理图如图 16.3-6 所示。该工艺的最大特点是可连续改变粉末积层的组成，控制精度高，典型的沉积速度为 7 μm/min，是很有发展前途的梯度积层法。日本利用这种方法得到的 TiB_2-Ni 系 FGM 具有良好的连续性。

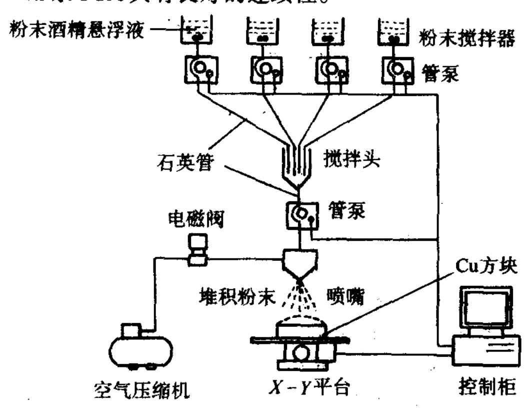


图 16.3-6　喷射积層装置示意图

3）薄膜叠层法　在陶瓷和金属末原料中加入微量粘结剂与分散剂，用振动磨混合制浆并经减压搅拌脱泡，用刮浆刀制成厚度 10 μm ~ 2 mm 的薄膜，将不同配比的薄膜叠层压制，脱除黏合剂后加压烧结成阶梯状 FGM。要注意调节原始粉末粒度分布和烧结收缩的均匀性，防止烧结时出现裂纹和层间剥落。日本东北大学采用该方法研究了 ZrO_2/W、PSZ/Mo 系 FGM。

4）离心积层法　将原料粉快速混合后送入高速离心机中，粉末在离心力作用下紧密沉积于离心机内壁，改变混合比可获得连续成分梯度分布，经过注蜡处理后离心沉积层具有一定生坯强度，可经受切割、冷压等后续成形加工，最后再烧结处理即可，该工艺沉积速度极快，目前实验室规模下，沉积直径 15 mm、15 mm 高、5 ~ 10 mm 厚的 FGM 圆环仅需 5 min。

5）粉浆浇注法　将原料粉均匀混合成浆料，通过连续控制粉浆配比，注入模型内部，可得到成分连续变化的试件，经干燥再热压烧结成 FGM。加拿大工业材料研究所用该法制备了 Al_2O_3/ZrO_2 系 FGM。

因为其可获得高温，超高速的热源，最适合于制备陶瓷/金属系 FGM，其方法是将原料粉末送至等离子射流中，以熔融状态直接喷射到基材上形成涂层，喷涂过程中改变陶瓷与金属的送粉比例，调节等离子射流的温度及流速，即可调整成分与组织，获得 FGM 涂层，其沉积速率高，无需烧结，不受基材截面积大小的限制，尤其适合于大面积表面热障 FGM 涂层。

按送粉方式不同可以分为两类制备方法，如图 16.3-7a 所示，一类是异种粉末的单枪同时喷涂工艺，可以将两种粉末预先按设计混合比例混匀后，采用单送粉器输送复合粉末，也可以采用双送粉器或多送粉器分别输送金属粉和陶瓷粉，通过调整送粉率实现两种材料在涂层中的梯度分布，前种送粉方法只能获得成分呈台阶式过渡的梯度涂层，而采用后种送粉方法能够获得成分连续变化的梯度涂层；如图 16.3-7b 所示，另一类是异种粉末的双枪单独喷涂工艺，即采用两套喷枪分别喷涂陶瓷粉和金属粉，并使粉末同时沉积在同一位置，通过分别调整送粉率实现成分的梯度化分布。采用双枪喷涂，由于可以根据粉末的种类分别调整喷枪位置、喷射角度，以及喷涂工艺参数，因此能够比较容易精确控制粉末的混合比与喷射量。但是为了使独立喷涂的异种粒子在涂层中各区域的分布都是均匀的，可能存在等离子射流间的相互干扰，以及喷涂条件变化产生的异种粒子间结合不牢的问题，并且制备成本也相应增加。采用单喷则可避免双喷过程中的等离子射流相互干扰问题。然而要兼顾陶瓷与金属两种粉末的喷涂工艺参数还存在一定的困难。

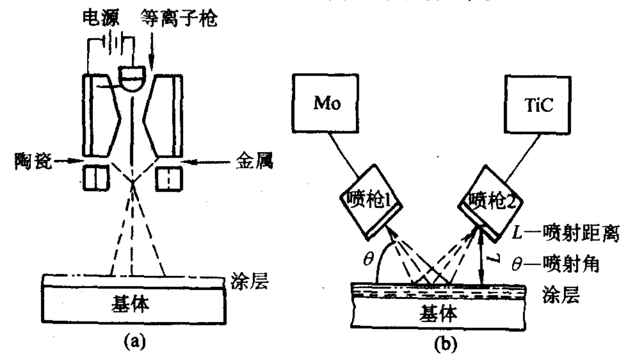


图 16.3-7　等离子喷涂制备 FGM 方法示意图

新日本制铁公司采用低压等离子熔射技术制备了厚 1 mm和 4 mm 的 $ZrO_2-8\%Y_2O_3/Ni-20Cr$ 系 FGM 薄膜，我国的哈尔滨工业大学采用单喷法在 TC4 合金基体上得到厚为

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

2.2 mm ZrO_2 - NiCOCrAlY 热障梯度涂层。

(3) 激光熔覆法

激光熔覆方法制备 FGM 涂层是20世纪90年代由 D.R.F West 和 R.D.Rawliys 等发展起来的一种新方法。这种工艺的基本原理和过程见图 16.3-8。把少量 *B* 陶瓷粉置于 *A* 金属基体表面，采用激光照射，使 *B* 和 *A* 上表面薄层区同时熔化，通过冶金结合形成 *B* - *A* 合金金属。重复以上过程，并合理控制 *B* 涂层厚度、激光束能量及激光束扫描速度或工件 *A* 移动速度等参数，可以制得含有多层薄层的梯度涂层。在涂层中，*A* 成分含量沿厚度方向上逐渐减少。

熔覆层材料 *B* 的初始状态有粉末状、丝状及膏状等。涂层材料 *B* 的添加方式主要有预置和同步两种。预置方法主要包括火焰喷涂、等离子喷涂、黏结剂法和粉末松散铺展法等；同步法包括重力送粉法、气动动态送粉法、送膏法和送线法等。涂层材料的不同添加方法最终会影响熔覆过程的冶金行为和涂层性能。

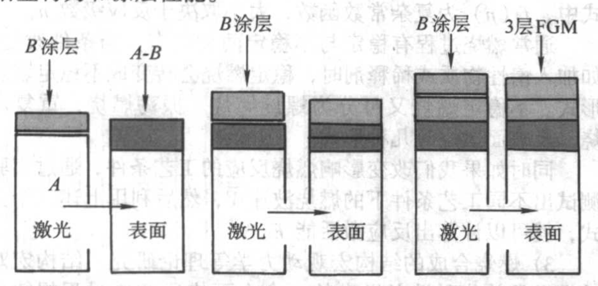


图 16.3-8 激光熔覆方法制备 FGM 涂层的工艺过程

该工艺具有如下特点：①涂层温度冷却快（高达 10^6 ℃/s），产生快速凝固组织；②热输入小，基体畸变小，涂层与基体呈冶金结合；③适用的材料体系广泛；④可以进行选区熔覆，材料消耗少等。但是，在制备陶瓷金属梯度涂层过程，由于激光温度非常高，所以，涂层中有时会出现裂纹和孔洞等缺陷。并且，陶瓷颗粒与金属往往发生化学反应。采用激光熔覆梯度涂层工艺可以显著改善基体材料表面的耐磨，耐蚀，耐热及电气特性和生物活性等性能。目前，该工艺已应用于改善航空涡轮发动机叶片、汽车缸体、汽轮机叶片、人体置入件等的表面性能。例如：J.H.Abboud 和 R.FWest等采用该工艺在工业纯 Ti 基体上制备了 Ti - Al 梯层涂层，并且，最终制得的 Ti - Al/TiB_2 功能梯度涂层厚度达 2 mm，显著提高了钛基体的耐磨性。

随着科技发展及该工艺研究的深入，激光熔覆方法制备 FGM 涂层工艺的应用范围正在不断扩大。

(4) 气相沉积法

气相沉积是利用具有活性的气态物质在基体表面成膜的技术，按机理的不同分为物理气相沉积（PVD）和化学气相沉积（CVD）两类。

1）物理气相沉积法（PVD 法）　PVD 法通过各种物理方法（直接通电加热、电子束轰击、离子溅射等）使固相源物质蒸发进而在基体表面成膜，即是固体原料→气相→膜的过程。PVD 法沉积温度低，对基体热影响小，故可作为最后工序处理成品件，通过改变蒸发源可以合成多层不同的膜，但 PVD 法其沉积速率低，且不能连续控制成分分布，故一般与 CVD 法联合使用以制备 FGM。

日本科技厅金属材料研究所用 HCD 型 PVD 法（中空阴极放电型物理真空镀膜法）制备了 Ti - TiN，Ti - TiC，Cr - CrN 系 FGM 膜。装置原理如图 16.3-9 所示，作为阴极的 HCD 枪产生氩等离子，使水冷坩埚内的金属（Ti，Cr 等）蒸发，金属蒸发与导入的气体（N_2，CrH_2 等）发生化学反应，在上部的衬底上形成薄膜。通过控制导入气体的流量和流速，可以实现所要求的成分变化，获得 FGM 沉积膜。

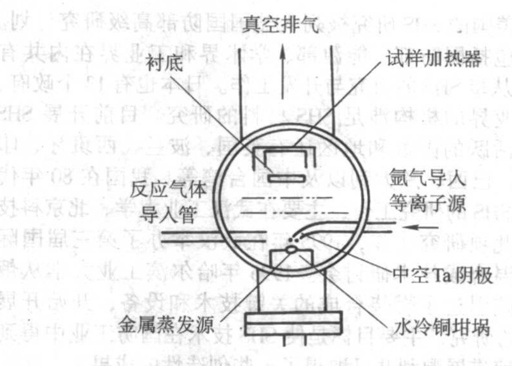


图 16.3-9 HCD - PVD 装置示意图

利用电子束物理气相沉技术结合激光熔覆技术（EB - PVD）代表着梯度涂层制备技术的先进水平和发展方向，这种方法可得到高光洁度的陶瓷隔热或绝热梯度涂层。

2）化学气相沉积法（CVD 法）　化学气相沉积的过程是加热气体原料使之发生化学反应而生成固相的膜沉积在基体上。CVD 法的优点在于容易实现分散相浓度的连续变化，可使用多元系的原料气体合成复杂的化合物。采用喷嘴导入气体，能以 1 mm/h 以上的速度成膜，通过选择合成温度，调节原料气流量和压力来控制梯度沉积膜的组成与结构。日本东北大学以 $SiCl_4$ - CH_4 - H_2 为原料，合成温度 1 673 K，压力 6.5 kPa，得到了耐高温抗氧化的 SiC/C 系 FGM。

气相沉积法可制备出大尺寸的试样，但缺点是合成速度低，一般不能制备出大厚度的梯度膜（< 1 mm），且设备要求高，如何提高气相沉积速度并得到大厚度的梯度膜是今后要研究的课题。

(5) 自蔓延高温燃烧合成法（SHS 法）

自蔓延高温燃烧合成法（Self - propagating High - temperature Synthesis，SHS）是一种合成材料的新工艺，其原理如图 16.3-10 所示，通过加热原料粉局部区域激发引燃反应，反应放出的大量热量依次诱发邻近层的化学反应，从而使反应自动持续地蔓延下去。SHS 法的特点是它反应时的高温（2 000 ~ 4 000 K）和反应过程中快速移动的燃烧波（0.1 ~ 25 cm/s），SHS 法具有产物纯度高，效率高，耗能少，合成物污染少，工艺相对简单等优点。

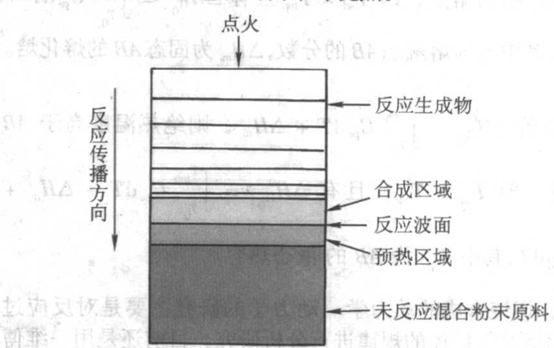


图 16.3-10 SHS 法原理图

该技术最早是由前苏联化学物理研究所的 Merzhanov 和 Borovinskaya在 1967 年发现的，从那时起前苏联的科学工作者为之进行了长期的研究工作，取得了外界的关注，前苏联也加强了 SHS 的研究力量，并于 1987 年建立了 SHS 研究中心，苏联科学院结构宏观动力学研究所，即现在的俄罗斯科学院结构宏观动力学研究所（ISMAN），专门从事 SHS 研究工作。

20 世纪 80 年代初，美、日等国也相继开展了 SHS 的研究，前苏联解体后，美国将引进“材料燃烧合成法”作为首

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

选任务，美国的SHS研究被列入美国国防部高级研究计划。美国目前包括国防部、能源部、学术界和工业界在内共有28个机构从事SHS的研究与开发工作。日本也有13个政府、高校和工业界的机构涉足SHS材料的研究。目前开展SHS研究比较活跃的国家和地区还有英国、波兰、西班牙、印度、韩国、巴西、意大利以及中国台湾等。我国在80年代末也进行SHS的研究工作，主要在武汉工业大学、北京科技大学开展此项研究工作，1995年在武汉举办了第三届国际自蔓延高温合成技术研讨会。1996年哈尔滨工业大学从俄罗斯科学院引进了燃烧合成的关键技术和设备，开始开展SHS技术的研究，主要目标是使SHS技术在国防工业中得到应用，目前进展顺利并且取得了一些创造性的成果。

（6）燃烧合成理论

1）燃烧合成的热力学　绝热反应温度 T_{ad} 是绝热条件下，发热反应能达到最高反应的温度，是一个理论极限温度，它可作为燃烧合成反应能否进行的半定量判据。实验表明，除非 $T_{ad} \geqslant 1\,800$ K，否则反应不能自维持。

对于反应体系：

$$A\ (S)\ +\ (S) \longrightarrow AB\ (S)\ +Q \qquad (16.3\text{-}30)$$

如果反应在 T_0 温度下进行，按热力学定律有

$$Q = \Delta H + \int_{T_0}^{T_{ad}} C_P \mathrm{d}T \qquad (16.3\text{-}31)$$

因为是绝热条件，所以 $Q=0$，则

$$-\Delta H = \int_{T_0}^{T_{ab}} C_P \mathrm{d}T \qquad (16.3\text{-}32)$$

式中，ΔH 为化合物 AB 的形成焓。

根据 T_{ad} 和产物熔点 T_{mp} 的大小，可分三种情况计算 T_{ad}：

① 若 $\Delta H^0_{fT_0} < \int_{T_0}^{T_{ad}} C_{ps} \mathrm{d}T$，则绝热温度 T_{ad} 小于 AB 熔点，即 $T_{ad} < T_{mp}$ 且有 $\Delta H^0_{fT_0} = \int_{T_0}^{T_{ad}} C_{ps} \mathrm{d}T$，其中 C_{ps} 是 AB 产物的固态热容。

② 若 $\int_{T_0}^{T_{ad}} C_{ps} \mathrm{d}T \langle \Delta H^0_{fT_0} < \int_{T_0}^{T_{mp}} C_{ps} \mathrm{d}T + \Delta H_m$，则绝热温度等于产物的熔点，即 $T_{ad} = T_{mp}$ 且有 $\Delta H^0_{fT_0} = \int_{T_0}^{T_{mp}} C_{ps} \mathrm{d}T + \eta \Delta H_m$，其中 η 为熔融态 AB 的分数，ΔH_m 为固态 AB 的熔化焓。

③ 若 $\Delta H^0_{fT_0} > \int_{T_0}^{T_{mp}} C_{ps} \mathrm{d}T + \Delta H_m$，则绝热温度高于 AB 的熔点，即 $T_{ad} > T_{mp}$，且有 $\Delta H^0_{fT_0} = \int_{T_0}^{T_{mp}} C_{ps} \mathrm{d}T + \Delta H_m + \int_{T_0}^{T_{ad}} C_{pd} \mathrm{d}T$，其中 C_{pd} 为 AB 的液态热容。

2）燃烧合成的动力学　动力学的研究主要是对反应过程中燃烧波的传播的规律进行分析研究，目前还是用一维傅里叶热传导方程，即：

$$\rho C_P = \frac{\partial T}{\alpha} = K\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + Q\rho\frac{\partial \eta}{\alpha} \qquad (16.3\text{-}33)$$

式中，ρ、C_p 分别为产物密度、比热容，K 为导热率，Q 为反应热，η 为反应物已转变成产物的分数，T 为温度，x 为燃烧波蔓延方向坐标。根据此燃烧波方程，建立了燃烧波结构理论图，如图16.3-11，反应从右向左，向反应混合物坯料推进。图中包括燃烧反应中三个关键参数的分布：温度 T、转化率 η 和发热速率 ϕ。Ⅰ区为燃烧波前沿热影响区，Ⅱ区为燃烧的反应区，Ⅲ区是燃烧后产物区。

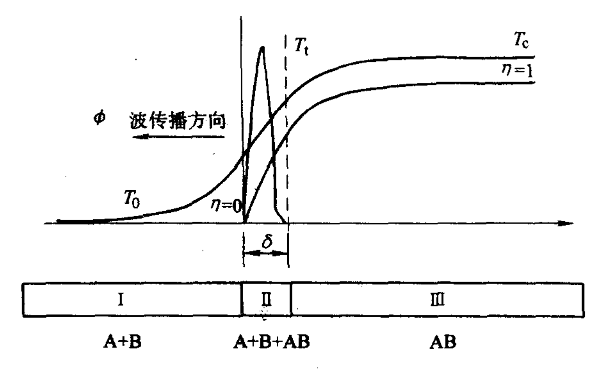


图16.3-11　燃烧波结构图

稳态燃烧的绝对燃烧波速 $\bar{V}_a$ 为

$$\bar{V}_a^2 = f\ (n)\ \frac{\alpha C_p\ (T_{ad})^2}{QE} K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_{ad}}\right) \qquad (16.3\text{-}34)$$

式中，$f\ (n)$ 为复杂常数函数，大小取决于反应级数 n。

通常燃烧过程有稳定与不稳定两种状态。当条件改变，如加入惰性物质或稀释剂时，稳定燃烧会转变成不稳定燃烧形式。不稳定燃烧又可分为螺旋燃烧、振荡燃烧、重复燃烧、及表面燃烧等几种形式。

同时如果我们改变影响燃烧反应的工艺条件，通过实验测试出不同工艺条件下的燃烧波速 $\bar{V}$，然后利用上述三个公式，就可以计算出反应激活能 E。

3）燃烧合成的结构宏观动力学等理论研究　结构宏观动力学是前苏联学者提出的一个全面描述SHS过程规律性的新学说，即：经典宏观动力学＝化学动力学＋热交换和物质交换理论

结构宏观动力学＝经典宏观动力学＋结构转变动力学

（7）燃烧合成技术

燃烧合成技术主要包括SHS粉末制备技术、SHS铸造技术、SHS烧结技术、SHS涂层技术、SHS焊接技术以及SHS加压致密化技术等。

利用SHS法已合成碳化物、氮化物、硼化物、金属间化合物及复合材料等超过500种化合物。SHS法尤其适合于制备FGM，与其他的FGM制备方法相比，自蔓延高温合成法(SHS)具有以下优点：①由于在SHS过程中燃烧反应的快速进行，原先坯体中的成分梯度安排不会发生改变，从而最大限度地保持最初设计的梯度组成；②梯度层之间，因反应物比例不同而引起绝热温度 T_{ad} 不同，形成自然温差烧结，对于缓和热应力型FGM能预置有利的应力。采用SHS技术制备FGM的研究课题主要是控制技术（SHS热化学、SHS反应过程与动力学）、SHS范围控制技术、SHS烧结与致密化技术，燃烧合成同时结合致密化一步完成成形和烧结过程是SHS技术发展的新方向。致密化的方式有等静压、挤压、冲击波加压和轧制等。采用该工艺可得到 TiB_2/Ni、TiAl/($MoSi_2$/SiC)、TiB_2/Cu 等FGM。

SHS结合气相等静压法（GPCS法）是以分子运动能大的气体作为加压介质的等静压下的加压燃烧烧结法，其能量效率高，采用适当的玻璃模盒技术可以制造大型、复杂形状的材料。气体加压燃烧烧结法由于以秒为单位完成反应，能抑制元素扩散，因而适合于制造组成连续变化的FGM。作为一个例子，在制取 TiB_2－Ni系FGM时，按组成（质量分数）：

$$Ti + 2B + 10\%Ti + xNi + 30\%TiB_2$$

使Ni的添加量（质量分数）按0，10%，20%，30%变化进行阶梯叠层，其中加入30% TiB_2 作为稀释剂为了避免过高的反应温度，阻止 TiB_2 晶粒的长大。将叠层预压成一定致密度的预制块，表面涂覆BN后，真空密封于派莱克斯

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

耐热玻璃模盒内，将模盒埋入充填于石墨坩埚内的燃烧剂（Ti + C）中，整体置于如图 16.3-12 所示的 GPCS 高压容器中，加热至 973 K 使玻璃模盒软化后导入 Ar 气，升压至 100 MPa，接着用石墨带加热器将燃烧剂点燃，由其生成的大量热量激发模盒内试样的燃烧反应，在合成的同时完成烧结。利用这种方法还合成了（$MoSi_2$/SiC）/TiAl、TiC - Ni 等 FGM。

日本东北工业技术试验所正在以制备大型 FGM 为目标，研究开发用静水压加压的低压燃烧合成法。这种方法原理与图 16.3-12 相近，只不过加压介质是液体而已，静水压 SHS 方法的优点是辅助设备少，成本较低。

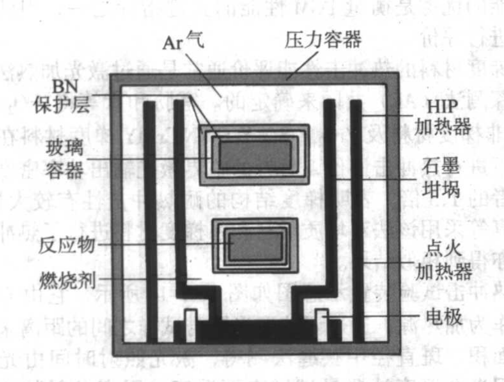


图 16.3-12　气相加压燃烧合成装置示意图

SHS 合成 FGM 亦可利用气体原料参与反应，例如 Nb - NbN 系 FGM 的 SHS 合成是将 Nb 金属片埋入作为燃烧剂的 Nb + NbN 粉末中，加热燃烧剂在 3 MPa 以上的 N_2 压力下点燃燃烧剂，生成大量的热量使 1 mm 厚的 Nb 片表面氮化形成 NbN - Nb_2N - Nb 梯度结构，使 100 μm 厚的 Nb 片完全氮化成 B_1 相 NbN。这里 N_2 既是加压介质，又是反应气体，通过这种氮化工艺可以形成任意形状的 NbN - Nb_2N - Nb 制件。所得 B_1 相的 NbN 为超导材料，临界温度为 16.5 K。通过这种简单工艺合成的 TiN 陶瓷可以作为耐热、耐腐蚀和隔热工程材料。

除上述粉末冶金法、等离子喷涂法、激光熔覆法、气相沉积法和 SHS 法等基本的 FGM 合成技术外尚有电铸法、电沉积法、直接通电烧结法、爆炸合成法和溶胶 - 凝胶法等。

从工艺角度看，粉末冶金法的可靠性高，但主要适合于制造形状比较简单的 FGM 部件，且成本较高；等离子喷涂法适合于几何形状复杂的器件表面梯度涂覆，但梯度涂层与基体间的结合强度不高，并存在着涂层组织不均匀及存在空洞疏松、表面粗糙等缺点；PVD 和 CVD 法可制备大尺寸试样，但存在着沉积速度慢，沉积膜较薄（< 1 mm），涂层与基体结合强度低等缺点；SHS 法的优点在于其高效率、低成本，并且适合于制造大尺寸和形状复杂的 FGM 部件，其目前的局限性在于仅适合于存在高放热反应的材料体系，另外其反应控制技术（包括 SHS 反应过程与动力学、致密化技术和 SHS 热化学等）也是获得理想 FGM 的一个难题。SHS 法将是今后 FGM 制备技术的热点。

总之，采用不同的制备方法，都各有其优缺点，所获得 FGM 的尺寸、组织和性能也各有其特点。

3.6　FGM 性能评价技术

（1）梯度功能材料的力学性能与物理性能的测定与评价　关于金属材料和陶瓷材料的力学性能和物理性能的测试方法和技术目前已经比较成熟。但是对于热应力缓和型的梯度功能材料，为了对其组成、结构进行合理设计，以得到最优异的性能，必须预先知道各梯度层物性及力学性能值，然而，各种混合组成的陶瓷与金属的复合材料的线胀系数、弹性模量、屈服应力，破坏应力及断裂韧性等各种性质与温度关系的数据目前尚不具备，而在 FGM 的试制阶段又难以得到过去进行材料性能测试所需要的大样，为此必须开发小型试样材料性能评价试验方法。从这种小样（SP 或 MSP）所得到的破坏应力（f），破坏应变（ε）可以推测从室温到高温的弹性模量，弯曲强度，K_{IC} 和 J_{IC}，这是一种掌握材料的高温破坏特性的极其有益的方法。

小穿孔试验设计的试验装置如图 16.3-13 所示，试样的保持架由上下两个压模组成；对于高温试验（≤873 K）该保持架由碳化硅制成。本方法采用了典型的10 mm × 10 mm × 0.5 mm 矩形试样。小穿孔试样简单地支撑在一个环上（下压模内膛端部），其中心部分用穿孔器加载直到发生断裂。当小孔试样的上表面之间应留有足够的间隙，以保持试验期间的超载条件。为了确定试样断裂行为与温度之间的函数关系，记录载荷与位移曲线。文献采用这种方法得到了 Al_2O_3 和 Si_3N_4 的载荷位移函数关系记录。室温下这些材料的断裂是脆性的，温度升高时断裂特性变得非线性，类似于金属的脆性、韧性转变。根据载荷位移记录的测量结果测定弹性模量和断裂强度这样的力学性能。小穿孔试验得到了断裂强度随温度的变化关系，试验结果与现在传统三点弯曲试验的数据相当。进一步地说，对于金属材料，小穿孔试验方法可作为评价其力学性能的简便方法。因此小穿孔试验方法使我们能利用单一试验所利用的小穿孔试验被指定为金属小穿孔（MSP）试验，为测定建立材料数据库所需的力学性能，小穿孔试验方法被看作是一种有前途的试验方法。

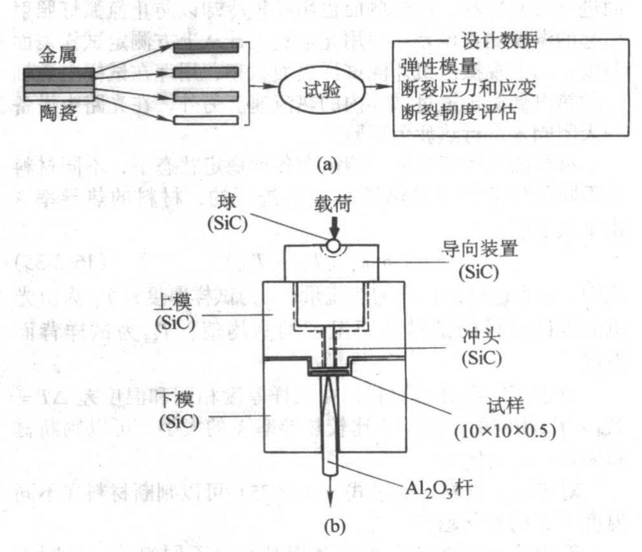


图 16.3-13　小穿孔力学性能试验法

1）FGM 弹性模量和断裂强度　薄片状 FGM 的弹性模量和断裂强度用小穿孔方法测定。小穿孔试验装置如图 16.3-13 所示。试样的保持架由上下压模组成，试样支撑在一个环上，其中心部分用小穿孔器加载至发生断裂，当试样放在保持架上时，上下模的底面和试样之间留有足够的距离，以保证实验过程的超载条件。Al_2O_3 圆棒的载荷线位移由线性变换传感器检测，通过测定不同温度下 FGM 的载荷 - 线位移曲线，确定试样的断裂行为与温度之间的函数关系，测定出 FGM 的弹性模量和断裂强度，分析 FGM 的脆性和韧性。

2）FGM 的耐磨性　采用大越式高速磨损试验机，研究了 Al - Ti 系金属间化物梯度功能材料的耐磨性。FGM 的组织、成分、显微硬度均呈梯度分布，梯度外层由于金属间化物 TiAl 和 $TiAl_3$ 含量多，阻止了试样氧化磨损，提高了材料

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

的耐磨性，磨损量最小，中间层次之，里层由于金属间化物含量少，磨损量最大。FGM 表现出良好的应力缓和作用和耐磨性。有文献采用切削实验，研究了梯度 WC/Co 硬质合金刀具的连续耐磨性和使用寿命。由于表层 Co 含量低，硬度高，耐磨性好；心部 Co 含量高，强度高，冲击韧性好，使硬质合金的强度和韧性得到很好的协调，使 FGM 的使用寿命比传统均质硬质合金刀具使用寿命提高了 3 倍。

3）FGM 的显微硬度　硬度试验可反映出 FGM 梯度层组织和性能的连续变化关系，评定 FGM 的质量。例如文献研究了铸造铝合金激光表面改性金属 - 陶瓷梯度层的显微硬度。认为激光表面改性的梯度层与单次的激光合金化层在显微硬度方面明显不同。单次的激光合金化层的显微硬度在改性层与基体的交界处存在着硬度的“突变”，而激光改性梯度层显微硬度呈现连续变化趋势，有助于减小改性层与基体之间的应力集中，减低激光改性层的开裂倾向。

（2）梯度功能材料的隔热性能评价

梯度功能材料在高温度落差环境及热循环作用下，由于材料两侧存在较大的温度落差以及陶瓷和金属热膨胀率的差别，在材料内部将产生宏观及微观热应力，它是引起材料热疲劳破坏的重要原因，同时由于材料隔热性能的优劣，直接影响材料内部产生的热应力大小，为此必须对 FGM 的隔热性能及热疲劳特性进行评价。

目前进行隔热性能及热疲劳特性评价方法是模拟表面温度为 2 000 K、温度落差为 1 000 K 的理想温度环境场的高温度落差基础评价试验。使用最大输入功率为 30 kW 的水冷氙弧灯，对试样表面进行聚光加热。使用液氢或液氮对试样背面进行强制冷却，试样侧面也用液氢冷却以防止氙弧灯照射引起的温度测量误差。使用光电温度计从上方测定试样表面温度，用电视摄像机监测试样表面状态，用埋在试样中心轴上的热电偶测定透过试样内的热流速。另外，在光路中设备一天闭阀来进行热疲劳试验。

材料隔热性能是通过测定在各种稳定状态下，不同材料在不同负荷条件下的热导率 λ 来进行的，材料的热导率 λ 由下式求得：

$$\lambda = qt/(T_{wd} - T_{wb}) \qquad (16.3\text{-}35)$$

式中，q 为透过试样内的热流量；t 为试样厚度；T_{wb} 为由光电温度计测得的试样表面温度的平均值；T_{wd} 为试样背面温度。

对于不同组分的材料，在试样厚度相同和温度差 $\Delta T = T_{wd} - T_{wb}$ 相同的条件下，比较热导率 λ 的大小，可以判断材料隔热性能的优劣。

对于同一材料，通过式（16.3-35）可以判断材料在不同温度下 λ 的变化趋势。

熊川彰长等测定了 ZrO_2 和镍基合金不同组分，不同温度下的热导率，实验结果表明，在相同温度下梯度化材料其热导率比单纯 ZrO_2 陶瓷材料高，传热功能好，因此，梯度材料可以避免材料内部产生大的热应力。

（3）梯度功能材料热疲劳特性评价

热疲劳特性的评价是通过测定材料在一定温度下热导率随热循环次数的变化来进行的。一般来说，材料的热导率随循环次数的增加而减少，但对不同组分、结构的材料，减少幅度不同，通过比较热导率减少幅度的大小，可以评价材料热疲劳性能的优劣，同时，可以规定热导率降低到一定比例所对应的循环次数做为材料热疲劳寿命。

有文献采用三点弯曲试样，在 Shmadzu 疲劳试验机上，研究了 SiC 颗粒增强铝基梯度复合材料的疲劳裂纹扩展行为，测定了 FGM 疲劳裂纹扩展速率与应力场强度因子范围（$d_a/d_n - \Delta K$）关系曲线。疲劳裂纹从梯度层中高 SiC 含量区向低 SiC 含量层扩展发生偏析和分枝，从而导致裂纹的延滞现象，使梯度复合材料避免了层状复合材料层间界面容易开裂的缺点，提高材料的疲劳强度。文献也通过三点弯曲试验，研究了离子束增强沉积形成 Si_3N_4/Ni 梯度薄膜试样的疲劳寿命。首次发现粒子束增强沉积梯度 Si_3N_4 薄膜，不仅可以抑制钢试样疲劳裂纹的萌生，而且可以明显降低疲劳裂纹的扩展速度，从而延长疲劳寿命。

（4）梯度功能材料热冲击特性及热应力缓和性能评价

梯度功能材料作为超耐热材料在实际使用时，经常承受由于和空气的摩擦产生的超高温或燃烧气体燃烧时产生的超高温，在此条件下，FGM 耐热冲击特性的好坏和热应力缓和性能的优劣是衡量 FGM 性能的关键指标之一，因此必须对此进行评价。

梯度材料的热冲击性能评价通常是通过激光加热法和声发射探测法（AE）共同来确定的。宫胁和彦等将 $ZrO_2 + 8\% Y_2O_3$ 非梯度材料及 $ZrO_2 + 8\% Y_2O_3$/NiCrAlY 梯度材料在激光照射下进行热冲击评价，后者的临界激光输出功率密度大约为前者的 1.5 倍，表明梯度结构的耐热冲击性有较大提高。佐木真等采用该法对均质材料和系梯度材料进行了热冲击评价，亦得到相似结果。

热冲击试验装置示意图如图 16.3-14 所示，它由 CO_2 激光气作为加热源，通过调节聚光镜与试样之间的距离来控制加热面积，斑直径用狭缝法测得，激光照射时间由光闸控制。用光电温度计测量试样表面温度，用声发射装置（即 Acoustic Emanation AE 传感器）测试热冲击破坏过程。

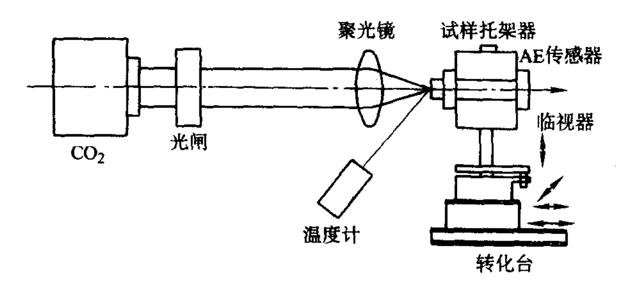


图 16.3-14　激光热冲击试验装置图

用激光照射试样表面，随着激光输出功率的增大，试样表面所承受的热负荷增加，光输出功率增加到某一值时开始产生 AE 信号，把开始产生 AE 信号（及裂纹）的激光输出功率与激光光斑直径的比值定义为临界激光输出功率密度，即：

$$\text{临界激光输出功率密度} = \frac{\text{开始产生 AE 信号（裂纹）的激光输出功率}}{\text{激光光斑直径}}$$

对于不同材料，根据其临界激光输出密度的大小，可以定量（或定性）评价材料耐热冲击性的优劣，即材料的临界激光输出功率密度愈大，耐热冲击特性愈好；反之亦然。

日本东北大学宫胁和彦等对均匀 $ZrO_2 + 8\% Y_2O_3$ 材料 $ZrO_2 + 8\% Y_2O_3$ - Ni 构成的 FGM，分别进行了耐热冲击特性评价试验，实验结果表明，由于梯度化使材料承受临界激光输出功率密度的能力增加，即耐热冲击性提高。

4　FGM 的发展趋势与展望

梯度功能材料自 20 世纪 80 年代中期产生以来得到飞速发展，它已引起许多国家的关注。FGM 的研究正向着多学科交叉、多产业合作及国际化的方向发展，在制备手段和评价有的已取得了很大的进展。但目前仍基本处在基础性研究阶段，首先还没有一个统一的、准确的材料模型和力学模型；其次已制备的梯度功能材料样品体积小、结构简单，还

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

不具有较多的实用价值；另外，梯度功能材料特性评价研究的广度和深度还很不够，很多实际问题有待解决，在航空航天领域的应用模拟研究有待进一步提高。尤其是国内具有针对性应用目标的研究还不多。因此，梯度功能材料技术走向实用化还存在很多难题，但其总的发展趋势可概括如下。

1）为了提高设计精度，将致力于微观结构模型和热应力解析模型的建立以及计算机辅助FGM设计专家系统的研究。

2）开发更精确的梯度组成控制技术，如研究用计算机控制的梯度铺垫系统，深入研究制备工艺的机理，如SHS法的反应机理、粉末冶金法的成形及烧结机理、气相沉积机理等，尤其要加强非平衡系统的研究。

3）为使FGM最终实用化，需开发可合成大规格和复杂形状的梯度功能材料合成技术。

4）研制由不同种类的物质组成的多种FGM以满足不同需要，其概念可以引入更广泛围的不同物质（金属、陶瓷、有机高分子、塑料、玻璃、水泥等）进行梯度复合，提高其使用性能。如在核工业方面，可应用梯度功能的概念制成具有耐放射性及耐热应力的第一壁材料及电绝缘材料等；在生物医学方面，可以制造生体相容性、可靠性高的人造高分子、人造骨及人造关节和器官等。

5）研究FGM性能评价的标准化实验方法，以及性能评价指标。对于以热应力缓解为主的FGM，应进一步使性能评价的实验方法标准化，完善评价指标，如长时间使用的性能劣化评价和耐高温氧化评价等；对于缓和热应力以外的FGM，则要根据具体应用条件来研究确定评价指标及方法。

6）积累和整理与设计、合成、评价有关的基础数据、模型等情报信息，并使之数据库化，以便于材料设计、合成、评价部门的联机检索和数据共享。

7）梯度功能材料的实用化检验。

随着航空、航天、核能、电子、光学、化学、电磁学、生物医学乃至日常生活领域对材料性能的迫切需要，梯度功能材料有着广阔的领域等待探索，巨大的潜力有待于开发。总之，随着人们对功能梯度材料研究的不断深入，FGM将会极大地推动材料科学与技术乃至在各个工业领域发挥巨大作用。在未来的高科技角逐中，梯度功能材料必将展示出它的魅力。

编写：张幸九（哈尔滨工业大学）

第4章　光功能复合材料

在高度信息化的当代社会，光功能材料在信息的存储、传输和显示等方面起着十分重要的作用。例如，用于信息记录的光盘和用于信息传输的光导纤维已获得大规模的应用，进而实现了全球范围内计算机间的高速互联与信息共享。具有光致变色功能的光色玻璃和聚合物已在射线防护与节能方面得到应用，并可望作为新一代的平面显示材料与新的存储介质。光学涂料、光学胶黏剂、感光材料、非线性光学材料、激光材料、光波导材料和光折变材料等的发学材料的研究与应用也十分活跃。本节将重点介绍具有透光、滤色、光致发光和光致变色的光功能复合材料。

1　透光材料

透光材料包括透可见光（波长 0.39～0.76 μm)、红外光（波长 1～1 000 μm）和紫外光（波长 0.01～0.4 μm）的材料。

1.1　透光材料的特征值

（1）透过率 T

透过率 T 为透射光强 I_T 与入射光强 I_0 之比，也称透光率。

$$T=\frac{I_T}{I_0} \tag{16.4-1}$$

如图 16.4-1 所示，入射光强为 I_0，反射掉部分光强为 I_0R（其中 R 是镜面反射率)，则射进介质的光强为 $(1-R)\ I_0$。射进介质的光在穿过介质时按指数规律吸收，则到达介质另一面的光强为 $I_0\ (1-R)\ e^{-\alpha l}$（$\alpha$ 为吸收系数，l 为介质长度)。在该界面上，又被反射回介质内的光强为 $I_0R\ (1-R)\ e^{-\alpha l}$，则最后透射出介质的光强 $I_T=I_0\ (1-R)\ e^{-\alpha l}-I_0R\ (1-R)\ e^{-\alpha l}=I_0\ (1-R)^2e^{-\alpha l}$。因此，按式（16.4-1)，透过率 T 为：

$$T=(1-R)^2e^{-\alpha l} \tag{16.4-2}$$

一般取介质长度为 10 mm 的 T 值作为标准。

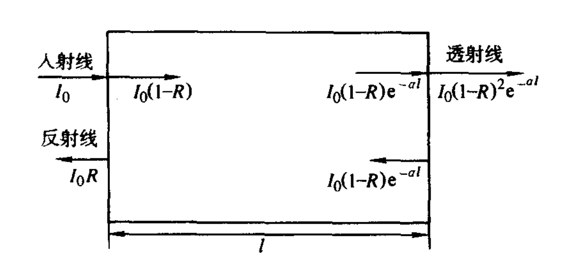


图 16.4-1　介质的反射、吸收和透射

（2）光密度 D

$$D=\lg\frac{1}{T} \tag{16.4-3}$$

将式（16.4-2）代入式（16.4-3)，得：

$$D=\lg\frac{1}{(1-R)^2e^{-\alpha l}}=\alpha l\lg e-2\lg(1-R) \tag{16.4-4}$$

令

$$D_r=-2\lg(1-R) \tag{16.4-5}$$

式中，D_r 为反射修正值。则式（16.4-4）可改写成：

$$D=0.434\alpha l+D_r \tag{16.4-6}$$

由此得出光密度的物理意义为吸收（$0.434\alpha l$）和反射（D_r）两部分损失之和。

（3）内透率 θ

内透率 θ 所表示的是光线在透过介质时，只考虑吸收不考虑反射的特征值。根据图 16.4-1，θ 的表示式为：

$$\theta=\frac{I_0\ (1-R)\ e^{-\alpha l}}{I_0\ (1-R)}=e^{-\alpha l}=\frac{T}{(1-R)^2} \tag{16.4-7}$$

该式说明吸收系数越大时，θ 值就越小，材料的透光性能就不好。

光学塑料在可见光区是透明的，由于对光的吸收引起透光率的下降很小。由此可见，透光率的损失主要由光在界面的反射引起的，因而表面涂覆增透膜如 MgF_2 对增加透光率特别有效。经多层增透膜处理的树脂或光学玻璃，透光率可达 99% 以上。单层膜材料的折射率应小于被涂材料。常用的材料有 MgF_2、SiO_2、Al_2O_3、TiO_2、SrO_2 和有机硅（钛）化合物等，取决于镀膜方法和镀膜的层数。镀膜方法有真空蒸镀、化学镀、激光和离子镀。膜层有单、双和三层。

光学材料存在着耐候和耐老化问题，因此除考虑材料的初始透光率外，还要考虑材料的使用环境。如含苯环的材料不宜长期在紫外线存在下使用，因紫外线易使制品变黄，在蓝光区产生吸收使透光率下降。要得到透光性好的塑料，材料应具备下述结构：

1）聚合物具有无定形结构，且不含发色团；

2）在同时存在晶区和无定形区的聚合物中，晶区与非晶区的比容应非常接近，折光指数相近或相等，如聚 4－甲基戊烯－1（TPX）树脂；

3）结晶聚合物的晶区尺寸应小于可见光的波长，如具有微晶结构的聚酰胺。

（4）反射率

当一束光线由一种介质照射在另外一种介质的表面上时，光线在两种介质的表面不可避免地发生反射。由 Fresnel 关系式可得：

$$R=\frac{(n_2-n_1)^2}{(n_2+n_1)^2} \tag{16.4-8}$$

式中，n_1、n_2 是两种介质的折射率；R 是光在每个界面的镜面反射损失。若光线是从空气照射在介质表面上时，n_1 等于 1。例如 PS 的 n_d 为 1.59，则光在两个表面的损失共约为 10%。式（16.4-8）在光线入射角大于 30°后不再适用。

此外，树脂表面粗糙或经长时间使用表面划伤，则不可避免地使漫反射增大，引起树脂的透光率下降。

（5）折射率和色散

折射率和色散是光学材料的最基本性能。在透镜设计中，为使透镜超薄和低曲率必须寻求高折射率的光学材料，而校正色差要求有两组阿贝数不同的材料，即冕牌系列（低色散，阿贝数 > 50）和火石系列（高色散，阿贝数 < 50）。光学玻璃的折射率和色散有较大的选择余地，而光学塑料的选择范围却十分有限，尤其是冕牌系列光学塑料，适用于精密成形的只有聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA，俗称有机玻璃）和 OZ－1000。

根据经典电磁理论，折射率 n 可由 Lorentz－lorenz 关系式给出：

$$R_{LL}=\frac{(n^2-1)\ M}{(n^2+2)\ \rho}=\frac{n^2-1}{n^2+2}V=\frac{4}{3}\pi N_A\gamma \tag{16.4-9}$$

根据经验可得到 Gladstone－Dale 关系式：

$$R_{GD}=\frac{(n-1)\ M}{\rho}=(n-1)\ V \tag{16.4-10}$$

或 Vogel 关系式：

$$R_V = nM \tag{16.4-11}$$

式中，R_{LL}、R_{GD}和 R_V 为摩尔折射度；n 为折射率；M 为相对分子质量；ρ 为密度；V 为摩尔体积；N_A 为阿佛加德罗常数，γ 为介质极化率。

由此可见，折射率与分子体积成反比，与摩尔折射度成正比，而摩尔折射度与介质极化率成正比。所以为提高折射率，要求介质具有大的极化率和小的分子体积。具有较大的极化率和较小分子体积的苯环具有较高的折射率。含有相同碳数的碳氢基团，折射率按支化链 < 直链 < 脂环 < 芳环的顺序变大。此外，分子中引入除氟以外的卤族元素，硫、磷原子，砜基、稠环、重金属离子等均可提高折射率，而含有甲基和氟原子时折射能力降低。

由上述三式计算所得的摩尔折射度十分相近，计算值与实验值也很相符。人们现已计算出许多原子、基团和键的极化作用对摩尔折射度的贡献，并列成了表。这样就可以很方便地根据基团对折射度的加合性计算聚合物的折射率 n。根据对数以千计的含有几十种官能团的有机溶液分析，预测出的 n 值误差约为 0.4%。我们的计算表明，Loentz－lorenz 关系式（16.4-9）的结果一般更接近于实测值。

由经典电磁理论，光学材料的色散可表示为：

$$R_{\lambda_1,\lambda_2} = \left(\frac{n_{\lambda_1}^2-1}{n_{\lambda_1}^2+2}-\frac{n_{\lambda_2}^2-1}{n_{\lambda_2}^2+2}\right)\frac{M}{\rho} = \frac{4}{3}\pi N_A\ (\gamma_{\lambda_1}-\gamma_{\lambda_2}) \tag{16.4-12}$$

R_{λ_1,λ_2} 为分子色散度，可见 R_{λ_1,λ_2} 与 λ_1、λ_2 波长下介质的极化率之差成正比。含有脂环、Br、I、S、P、$-SO_2-$ 基团的聚合物既具有较高的折射率又具有较低的色散。此外，引入 La、Ta、Ba、Cd、Th 等金属离子也可得到低色散、高折射率的树脂。相反，引入苯环、稠环、Pb、Bi、Tl、Hg 等基团或离子则可得到高色散、高折射率的树脂。

色散的大小常用平均色散（n_f-n_c）或阿贝数 ν_d 来表示：

$$\nu_d = \frac{n_d-1}{n_f-n_c} \tag{16.4-13}$$

式中，n_d、n_f 和 n_c 为太阳光谱相应 flaunhofer 线中的 d 线（587.56 nm）、f 线（486.13 nm）和 c 线（656.28 nm）所对应的折射率。阿贝数大表示色散小。

（6）双折射和应力光学系数

在取向聚合物中，聚合物的性质在不同的方向多少有些差异。折光指数在平行和垂直于取向方向间的差异定义为双折射，即：$\Delta n = n_{/\!/} - n_{\perp}$。树脂中的双折射主要是由于加工过程中残留的内应力导致链段或基团取向，因而应力与双折射间有一定的关系，即：$n_{/\!/} - n_{\perp} = C\sigma$，$\sigma$ 为应力，C 即为应力光学系数。

有研究者发现对玻璃态的无定形聚合物，应力光学系数与分子结构间有如下关系式：

$$C_\sigma = \frac{\sum_i C_i}{V_W} + \Pi \tag{16.4-14}$$

式中，V_W 为结构单元的范德华体积；Π 为通用参数（0.354）；C_i 表示原子或键（分子间作用力的各种类型）对应力光学系数的贡献，此值可从表中查到。采用式（16.4-14）对聚碳酸酯（PC）的计算结果与实测值基本一致。

事实上，大多数聚合物都显示一定的双折射现象。经验表明，脂肪族聚合物具有较低的应力光学系数，如 PMMA 和 OZ－1000 双折射很小，基本是各向同性的；含有易极化和取向的苯环的芳族聚合物则具有较大的应力光学系数，如聚苯乙烯（PS）和 PC，苯环位于主链比位于侧链时应力光学系数增加更大。苯环的位置不同，双折射的方向也不同，因而可用共混或共聚的方法来消除表观双折射。

1.2　无机透光材料

透可见光的材料包括无机玻璃和有机高聚物两大类，以及纤维与纳米复合材料。

当前光学玻璃有 240 余种，折射率（1.437～1.935 2）和色散系数（90.70～20.36）范围大，光学稳定性好，耐磨损。n_d＝1.80 的重镧火石超薄型镜片已实现商品化。玻璃材料的透光率最高，可达 98%以上。玻璃材料的缺点是密度大（2.27～6.26 g/cm^3），耐冲击强度低，加工困难，制造周期长。尽管如此，目前玻璃仍是制造各种光学元件特别是高、精光学元件的主要材料。表 16.4-1 列出了一部分无色光学玻璃牌号及光学常数。

透紫外玻璃仍是应用最普遍的透紫外光学材料，包括光学石英玻璃、透紫外黑色玻璃、钠钙硅透短波紫外玻璃，以及钠钙紫外玻璃等。光学石英玻璃是透紫外线最好的材料，它在紫外波段有很好的透过性能。透紫外黑色玻璃对 400～700 nm 的可见光是不透明的，对 300～400 nm 的紫外光有很高的透过率，国外称这种玻璃为伍德玻璃。钠钙硅透短波紫外玻璃能透过 254 nm 的短波紫外线，是制作热阴极低压汞灯的理想管壁材料。钠钙透紫外玻璃允许透过 280～350 nm 以上的中波紫外线，不能透过 280 nm 以下的对人体有害的短波紫外线。此外，许多碱卤化合物晶体和碱土－卤化物晶体在紫外区域也有较好的透过性能，但由于这些晶体的物理化学性能大多不如光学石英玻璃稳定，制备工艺也比较复杂，真正能够在紫外光谱分析仪上代替光学石英玻璃作为分光棱镜的基体材料为数很少。几种透紫外光学晶体的吸收截止波长列于表 16.4-2。

1.3　高分子透光材料

（1）传统高分子透光材料

Arthur Kingston 最早将塑料用于光学领域，他于 1934 年取得了注射成形塑料透镜的专利，并将其用在了照相机中。1937 年，R.F.Hunter 公司制造出了全塑料透镜的照相机。在二战期间，光学塑料被广泛用来制作望远镜、瞄准镜、放大镜及照相机上的透镜。由于受材料的品种少、质量差、加工工艺落后等条件的限制，战后在光学领域中的应用曾一度下降。60 年代后，随着合成技术的发展，光学塑料的品种不断增加，加工工艺也得到了改善，同时出现了表面改性技术。这些因素促成了光学塑料的迅速发展，并已形成了独立的光学塑料市场。

迄今为止，聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）、聚苯乙烯（PS）、聚碳酸酯（PC）和聚双烯丙基二甘醇碳酸酯（CR－39）作为传统光学塑料仍占据着光学塑料市场的主导地位。传统透明聚合物材料尚包括苯乙烯丙烯腈共聚物（SAN）、聚 4－甲基戊烯－1（TPX）和透明聚酰胺等。这些材料的透光率已达 90%左右，有的原来透光率不太高的树脂如聚氯乙烯（PVC）也已经制出透光率达到 90%的产品。高聚物透光材料的优点为质量轻（密度为 0.83～1.46 g/cm^3）、成本低、制造工艺简单、不易破碎，可用来制作各种透镜、棱镜、非球面镜、反射镜等各种光学元件。不仅已用于眼镜和低档照相机上，而且已逐步应用于显微镜、天文望远镜、夜视仪、制导系统、测距仪等各种中高档光学仪器上。表 16.4-3 为一些常见的高聚物透光材料，其中除少数为热固性高聚物（如CR－9 等）外，都是热塑性的。透光高聚物也有很多缺点，如折射率范围窄，热胀系数、双折射和色散大，耐热、耐磨、硬度、耐湿和抗化学性能差。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

表 16.4-1 无色光学玻璃牌号及光学常数

玻璃牌号		折射率	平均色散	阿贝值
P系列	N系列	n_d	$n_f - n_c$	ν_d
氟冕玻璃				
FK1		1.486 05	0.005 941	81.81
FK2		1.486 56	0.005 760	84.47
轻冕玻璃				
QK1		1.470 47	0.007 040	66.83
QK2		1.478 17	0.007 290	65.59
QK3		1.487 46	0.009 60	70.04
冕玻璃				
K1		1.499 67	0.008 050	62.07
K2	K502	1.500 47	0.007 580	66.02
K3		1.504 63	0.007 797	64.72
K4		1.508 02	0.008 321	61.05
K5		1.510 07	0.008 050	63.36
K6		1.511 12	0.008 454	60.46
K7	K507	1.514 78	0.008 490	60.63
K8		1.516 02	0.009 086	56.70
K9	K509	1.516 37	0.008 060	64.07
K10	K510	1.518 18	0.008 790	58.95
K11		1.526 38	0.008 750	60.16
K12		1.533 59	0.009 620	55.47
K16		1.518 78	0.008 410	61.69
磷冕玻璃				
PK1		1.519 07	0.007 430	69.86
PK2		1.548 67	0.008 060	68.07
钡冕玻璃				
BaK1	BaK501	1.530 28	0.008 770	60.47
BaK2	BaK502	1.539 98	0.009 050	59.67
BaK3	BaK503	1.546 78	0.008 710	62.78
BaK4		1.552 48	0.008 720	63.36
BaK5		1.560 69	0.009 610	58.34
BaK6	BaK506	1.563 88	0.009 280	60.76
BaK7	BaK507	1.568 89	0.010 150	56.05
BaK8	BaK508	1.572 49	0.009 960	57.48
BaK9		1.574 44	0.010 176	56.45
BaK11		1.559 63	0.009 143	61.21
重冕玻璃				
ZK1	ZK501	1.568 88	0.009 040	62.93
ZK2		1.583 13	0.009 831	59.32
ZK3	ZK503	1.589 19	0.096 20	61.25
ZK4		1.608 81	0.010 344	59.86
ZK5	ZK505	1.611 20	0.010 950	55.82
ZK6	ZK506	1.612 69	0.010 500	58.35
ZK7	ZK507	1.613 09	0.010 120	60.58
ZK8	ZK508	1.614 10	0.011 140	55.13
ZK9	ZK509	1.620 41	0.010 293	60.27
ZK10	ZK510	1.622 10	0.010 970	56.71
ZK11	ZK511	1.638 54	0.011 507	55.49
ZK14		1.603 11	0.009 952	60.60
ZK15		1.607 29	0.010 214	59.46
ZK19		1.613 75	0.010 882	56.40
ZK20		1.617 20	0.011 448	53.91
镧冕玻璃				
LaK1	LaK501	1.659 50	0.011 500	57.35
LaK2		1.692 11	0.012 690	54.54
LaK3		1.746 93	0.014 660	50.95
LaK4		1.640 50	0.010 658	60.10
LaK5		1.677 90	0.012 210	55.52
LaK6		1.693 50	0.012 992	53.38
LaK7		1.713 00	0.013 245	53.83
LaK8		1.720 00	0.014 282	50.41
LaK10		1.651 13	0.011 650	55.89
LaK11		1.664 61	0.012 170	54.61
LaK12		1.696 80	0.012 404	56.18
特冕玻璃				
TK1		1.585 99	0.009 600	61.04
冕火石玻璃				
KF1	KF501	1.500 58	0.008 750	57.21
KF2		1.515 39	0.009 460	54.48
KF3		1.526 29	0.010 320	51.00
轻火石玻璃				
QF1		1.54 811	0.011 950	45.87
QF2	QF502	1.560 91	0.011 990	46.78
QF3	QF503	1.575 02	0.013 920	41.31
QF5		1.582 15	0.013 852	42.03
QF6		1.531 72	0.010 905	48.76
QF9		1.561 38	0.012 410	45.24
QF11		1.578 42	0.014 070	41.11
QF14		1.595 51	0.015 200	39.18
火石玻璃				
F1		1.603 24	0.015 900	37.94
F2	F502	1.612 95	0.016 590	36.95
		1.613 95	0.016 590	37.01
F3	F503	1.616 55	0.016 840	36.61
		1.617 05	0.016 840	36.64

表 16.4-2 光学晶体的紫外吸收截止波长

光学晶体	NaCl	KCl	LiF	NaF	CaF_2	SiO_2	Al_2O_3
紫外吸收截止波长/nm	170	180	105	130	130	180	200

表 16.4-3 高聚物透光材料

塑料名称	密度/$g\cdot cm^{-3}$	线胀系数/$10^{-5}K^{-1}$	折射率 n_d	阿贝数 ν_d
聚双烯丙基二甘醇碳酸酯（CR－39）	1.320	9.0～10.0	1.498	53.6
聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）	1.190	6.3	1.492	57.8
聚苯乙烯（PS）	1.100	8.0	1.591	30.8
聚碳酸酯（PC）	1.200	7.0	1.586	29.9
苯乙烯甲基丙烯酸甲酯共聚物	1.140	6.6	1.533	42.4
甲基苯乙烯甲基丙烯酸甲酯共聚物	1.170		1.519	
聚酯苯乙烯	1.220	8.0～15.0	1.540～1.570	43.0
苯乙烯丙烯腈共聚物（SAN）	1.070	7.0	1.569	35.7
聚甲基丙烯酸环己酯（PCHM）	1.095	7.6	1.506	57.0
玻璃树脂（Type100）			1.495	40.5
纤维素	1.300	9.0～10.0	1.470～1.500	45.0～50.0
聚乙烯基萘			1.680	20.0
聚 4－甲基戊烯－1（TPX）	0.830		1.466	56.4
透明聚酰胺			1.566	

聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA），谷称有机玻璃，曙高度透明、无毒无味的热塑性材料。它的可见光透过率达 92%，雾度仅为 1%～3%，紫外线透过率达 73.5%（无机玻璃为 0.6%）。其优良的透光率即使在热带气候下曝晒多年也变化很小。有资料报道，在室外使用 10 年后透光率仍有 89%，物于是性能和颜色无明显变化，说明它具有很好的耐候和耐老化性能。因此，MMA 可用来制作光盘的基盘，飞机中的风挡玻璃，汽车的窗玻璃、罩盖和车灯，建筑业中的采光天窗、防振玻璃，电子仪器的表盘零部件等。PMMA 的缺点是表面硬度低、耐热性和加工性较差。为此，开发了许多共聚改性品种，如与甲基苯乙烯的共聚物，耐热性比 PMMA 高 30～40℃，且有很好的成形加工性能。

聚苯乙烯（PS）最先由德国 BASF 公司于 1930 年投入生产，是应用最为广泛的热塑性高分子材料之一。PS 质地坚硬、化学性能和电绝缘性能优良，易于成形出色彩鲜艳、表面光洁的制品，广泛用于电气、仪器仪表、包装装潢和日常生活等方面。PS 的主要缺点是质脆和耐热性差。

聚碳酸酯（PC）于 1959 年开始工业化生产，是综合性能优良的热塑性工程塑料。PC 通常指双酚 A 型的聚碳酸酯，最早由德国的 Bayer 公司实现工业化。PC 的光率为 87%～91%，且具有十分突出的抗冲性能和耐热性能，因此综合性能优于 PS 和 PMMA。PC 广泛用于室外照明、安全眼镜、安全帽、微波炉容器和透明医疗器械等。其主要缺点是熔体黏度大、流动性差，这使器件的残余应力增大，易产生应力双折射与应力开裂。

CR－39 树脂是由美国 PPG 公司于 1945 年投放市场的，因而又名哥伦比亚树脂（Columbia resin），是聚双烯丙基二甘醇碳酸酯的商品名称。其单体结构如下：

$$O\begin{cases}CH_2CH_2OCOCH_2CH{=}CH_2\\CH_2CH_2OCOCH_2CH{=}CH_2\end{cases} \quad (16.4\text{-}15)$$

因为是烯丙基型双键，聚合活性低，需要高效引发剂如 IPP、EHP 引发才能聚合。因为高度交联，其制品连续使用温度 100℃，短暂工作温度 150℃；加入特种紫外线吸收剂后，波长 350 nm 以下的紫外线能全部吸收。CR－39 被广泛用作树脂镜片，多采用浇注法成形。因此其缺点是固化时间长，且需要大量的玻璃模具，单体聚合过程收缩率大（14%），故不适于精密成形的透镜等制品。

普通尼龙是结晶性聚合物，外观呈乳白色。为获得透明性能，必须抑制晶体的生成。通过主链上引入侧链的支化方法或不同单体的混缩聚可以制备透明尼龙。例如，透明尼龙 Trogamid－T 就是采用支化法，以三甲基己二胺和对苯二甲酸为原料缩聚而成，聚合物结构见式（16.4-16）。

$$\left[OC-\langle\bigcirc\rangle-COHNCH_2-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-CH_2\underset{CH_3}{CH}CH_2CH_2-NH\right]_n \quad (16.4\text{-}16)$$

透明尼龙 PACP－9/6 则是以 2，2′－双（4－氨基环己基）丙烷和壬二酸与己二酸为原料，采用混缩聚法制备的，结构见式（16.4-17）。

$$\left[HN-\langle\rangle-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-\langle\rangle-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}(CH_2)_x\overset{O}{\overset{\|}{C}}\right]_n \quad (16.4\text{-}17)$$

（2）新结构高分子透光材料

1）OZ－1000 树脂　这是一种具有特殊脂环基的树脂，其单体的结构式如下：

$$H_2C=\underset{COO-}{\overset{CH_3}{C}}\text{[三环脂环基]}-R \quad (16.4\text{-}18)$$

R：大的刚性环状取代基

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

树脂的制备是均聚或与其他的丙烯酸酯单体共聚，其光学性能可与PMMA相媲美，具有色散低、透光率高、双折射小的特点，饱和吸水率仅为PMMA的十分之一，而耐热性好于PMMA。这种树脂适于中、高精度透镜的精密成形，是目前市场上用于光学元件中性能最优异的材料，现已被用于高性能激光摄像机的变焦镜头。

2）KT－153螺烷树脂　这种树脂是日本东海光学公司研制的新型镜片材料，商品名"斯皮纳克"。其基本组成是由季戊四醇出发而得到的一种烯丙基螺烷树脂，主要单体的结构如下：

$$H_2C{=}CH{-}HC\langle^{O-H_2C}_{O-H_2C}\rangle C\langle^{CH_2-O}_{CH_2-O}\rangle CH{-}HC{=}CH_2 \tag{16.4-19}$$

这种单体易与多元醇或硫醇进行氢转移反应而固化，硬化收缩率小；也可在适当的引发剂存在下，用紫外光辐射固化。以它为主开发的新型镜片"贝尔诺"具有质轻、刚韧、高度透明及染色性能良好的特点。

3）TS系列光学塑料　交联光学树脂TS是1990年日本推出的系列光学塑料，其主要单体是含卤素的化合物。这种树脂可浇注或注射成形，与PMMA具有同样的光学性能、耐候性和透明性，而耐溶剂性、耐冲击性、耐热性（热变形温度140～150℃）及表面硬度和耐磨性能则优于PMMA。

4）MH树脂　日本合成橡胶公司合成的拘多环官能基的透明聚合物，可注射成形，用于制作透镜或其他光学元件。树脂的光学性能和PMMA相当，耐热性比PC高20～30℃，吸水率低，耐溶剂和表面硬度优良，且很容易通过涂覆进行表面改性。

5）APO树脂　该树脂是日本三井石油工业公司新开发的一种光盘基板材料，是由乙烯与双环链烯及三环链烯等环状烯烃共聚合成的非晶聚烯烃共聚物。树脂的透光率93%，双折射及光弹性系数小，吸水率低于0.1%，软化温度为150℃，成形收缩率0.5%，耐溶剂性能好，物理力学性能与PC相当。该树脂是目前已开发的塑料基板材料中性能较理想的品种。

6）TS26树脂　日本德山曹达公司研制的高折射率镜片材料，商品代号TS26，是由苯乙烯、甲基丙烯酸羟乙酯等共聚而成的树脂，$n_d=1.592$，$\nu_d=32$，$\rho=1.38$，具有透明强韧、耐磨等特点，镜片无双折射，软化点130℃，是一种较好的高折射率材料。

此外，德国巴依尔公司研制的E818光学树脂，$n_d=1.612$，$\nu_d=26.2$，是目前所见折光指数较高的品种。日本Nipponeon公司报道了一种聚烯烃树脂，密度1.01 g/cm³，比PMMA轻20%，耐热性好（T_g140℃），不含极性基团，透光率90%，可望用作光盘材料。

（3）高分子透光材料的几个重要发展趋势

1）高折射率透光材料　芳香聚酰胺折光指数可达2.05，而聚噻吩则可达2.12，是目前聚合物中折光指数最高的材料，然而却难以用作透光材料。按理论计算，卤素、硫、磷、重金属、苯环和稠环等的摩尔折射度R_d较大。故高折光率的材料中多含有这些基团。

① 溴取代芳香族聚合物。四溴双酚A衍生物为单体的聚合物有代表性，它的骨架中溴含量较高，但刚性也大。需引入柔性基如烷氧基，但又降低了R_d。综合性能好的该类聚合物的n_d只有1.604。聚甲基丙烯酸五溴苯酯n_d可达1.72，但性脆，易着色，密度也较大。

② 含重金属的聚合物。由于中有机基团R_d较低，总折射率也不高。性能较好的甲基丙烯酸镧（35%）/氯苯乙烯（O:P=3:7，65%）共聚物的$n_d=1.653$。为了改善性能，再加入10%的肉桂酸烯丙酯则n_d下降到1.633，该类聚合物的密度也较大。

③ 含硫的聚合物。这是目前折射率最高的透光聚合物，主要有含硫芳香族聚合物、多元硫醇和多异氰酸酯或多异硫代氰酸酯的聚合物。这类树脂不仅折射率较高，制备方便，而且色散较小，密度较小。其中尤以多元硫醇和多异氰酸酯或多异硫代氰酸酯进行聚加成反应得到的聚氨酯型光学塑料的综合性能最好。为进一步提高折光指数，单体中常同时引进苯环。如$(HSCH_2CH_2SCH_2)_2S$和4－氯－1，3－苯二亚甲撑二异氰酸酯（4Cl－m－XDI）所得树脂的$n_d=1.68$，同时色散较小，阿贝值$\nu_d=33$。若以式（16.4-20）中的（a）所示硫代异氰酸酯代替4Cl－m－XDI，则n_d可进一步提高至1.75。而$(HSCH_2)_4C$和（b）所示硫代异氰酸酯，或（c）均苯三硫酚和（d）硫代异氰酸酯聚合后，树脂的n_d高达1.80，这是目前文献报道的折射率最高的光学塑料。我们以自制的2，3－二巯基乙基硫代丙硫醇和4，4′－二苯甲烷二异氰酸酯（MDI）聚合，得到了$n_d=1.685$，$\nu_d=24$的聚硫代氨基甲酸酯型光学塑料，其冲击强度比PS高5倍，其他性能也十分优良。通过自由基聚合得到含硫的聚合物，也可得到折射率较高的光学塑料。

(a) SCN–C₆H₄–NCS　(b) SCN–C₆H₄–SS–C₆H₄–NCS　(c) 1,3,5-(HS)₃C₆H₃　(d) 2,4,6-(SCN)₃-1,3,5-三嗪

（16.4-20）

④ 含磷酸聚合物。目前报道较少，其折射率只有1.60～1.65，但这是一个新的研究动态。

2）低折射率透光材料　低折射率的透光聚合物的n_d一般小于1.46，因为目前商品化的透光聚合物n_d均大于1.46。含氟的透光聚合物折射率是透光高聚物中最低的，且具有良好的色散性、耐热性和耐腐蚀性。如聚甲基丙烯酸三氟乙酯的$n_d=1.418$，聚丙烯酸十五氟代辛酯的$n_d=1.339$，聚（四氟乙烯/六氟丙烯）的$n_d=1.338$，全氟代2，2－二甲基1，3－二唑与全氟代丁烯基乙烯基醚的共聚物的$n_d=1.330$，且其浇注膜在250～700 nm间的透光率达95%。含氟化合物的阿贝数ν_d也高，可达90。

3）低双折射透光材料　透光高聚物的双折射来源于高聚物加工成形时的取向所产生的折射率各向异性。可在高聚物中引入特殊脂环来减少其极化而减少取向，如以下结构的单体聚合物双折射只有2 nm：

$$CH_2{=}CHOCH_2CH_2O{-}(\text{三环脂环环氧})\tag{16.4-21}$$

也可以用共聚或共混不同取向的单体来抵消双折射，如PMMA（82%）/PVC（12%）共混物和PhMA－MA－MMA－TBPMA（甲基丙烯酸三溴苯酯）共聚物的双折射为0。

4）耐热透光材料　在透光聚合物分子中引入耐热单体、大的侧基和提高交联度都可以提高其耐热性，如N－取代马来酰亚胺和异辛烯共聚物的玻璃化温度为201℃，$(HSCH_2)_4C$和m－XDI的交联聚合物，其热变形温度为176℃，$n_d=1.66$，$\nu_d=33$。

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

5）高硬度透光材料　提高透光高聚物的硬度的主要方法是提高其交联度，已商品化的 CR－39、TS 等就基于此法。交联型含有氨基甲酸酯官能团树脂的铅笔硬度可达 5～9H。但交联太高，刚性也增大。

6）高吸水性透光材料　随着隐形眼镜等接触透镜的实用化，要求高吸水率透光聚合物。MMA、甲基丙烯酸羟乙酯（HEMA）、乙烯基吡咯烷酮等是常用单体，如 N－乙烯基吡咯烷酮－MMA－醋酸乙烯酯－甲基丙烯酸乙二醇双酯（54:26:20:0.3）共聚物的吸水率达 87%。

7）防射线透光材料　这种光学塑料主要用于吸收对人体有害的各种射线，如 UV、IR、X 射线、γ 射线、激光等。一般采用在树脂中引入相应吸收剂的方法，吸收剂将射线吸收后再以热等形式将能量释放出来。波长在 280～350 nm 的紫外光及 400～500 nm 的蓝光都对人的眼睛有较大损害。通常在树脂中填加紫外吸收剂来消除这种危害，文献报道很多。防 X 射线和 γ 射线树脂在军事和日常生活中都有重要用途，如坦克的防辐射潜望镜，X 光机、电视机、计算机的视保屏等。将 Pb、Ba、Cd、Ga 等金属的不饱和有机酸盐聚合在树脂中是最常采用的方法。激光具有高能量特性，可在短时间内使人或仪器致盲。防护的方法主要是在树脂中掺入可吸收激光的离子或染料。因为当今激光的波长变化较多，开发一种具有全波段防护能力的材料是不可能的。对于最常见的 1.06 μm 的激光，参考无机玻璃，树脂中引入 Er^{3+}、Cu^{2+}、Fe^{2+}、Ce^{2+} 离子是比较有效的方法。

（4）光学塑料的应用

与光学玻璃相比，尽管光学塑料的耐热性、耐候性、耐磨性、耐溶剂性、抗吸湿性及光学均一性（双折射、光学畸变）较差，折射率、色散范围较窄，热膨胀系数较大，但是聚合物光学塑料具有质轻、耐破损、价格便宜、易于加工成形等优点，作为光学材料的一个新兴家族，在近十余年来得到了广泛的应用。根据光学塑料的应用性质，基本上可分为两部分：一部分是玻璃等光学材料可以替代的，但聚合物材料有其自身的优势；另一部分是聚合物材料的特殊应用，是光学玻璃和晶体等材料难以替代的。

1）塑料光纤（POF）　由美国杜邦公司和日本三菱人造丝公司分别于 1960 年和 1965 年相继研制成功，并于 1966 年和 1972 年投入市场，当时的传输损耗高达 1 000 db/km。近年来塑料光纤实现了低损耗技术，PMMA 系光纤可达到 100 db/km（567 nm），并已商品化；20 db/km（680 nm）的塑料光纤也已进入试用阶段。

2）镜片材料　虽然眼镜片的用量不大，但其价格较高，在光学塑料的应用中占有重要地位。早期的塑料镜片材料是 PMMA、PC、CR－39，其中 CR－39 仍垄断着塑料镜片市场。目前改性丙烯酸酯类及其他高折射率材料也发展较快。

3）建材、装饰材料　主要用于透明屋顶、窗户玻璃、广告及室内外装修。这里大量用的是 PMMA 和 PC，但耐燃性和耐候性仍需进一步提高。

4）飞机、汽车用风挡及窗玻璃　主要有 PMMA、PC 及改性航空玻璃和夹层玻璃。

5）汽车车灯及其他灯具　对于耐热性不高的地方一般用 PMMA，耐热性要求较高的地方一般用 PC 及改性 PMMA。

6）光盘材料　作为基材的光学塑料应具有透光性、加工流动性好，双折射、成形收缩小，吸水性低，耐热，材料杂质少等特点。目前盘基所用的材料以 PC 和 PMMA 为主；其他新型材料正在研制和开发中。

7）光学仪器、照相机中的棱镜、透镜　主要材料是 PMMA、PC、CR－39、PCHM 等。由于仪器的精度要求不同，在高性能材料的研制及加工方面工作很多，如日本近年来研制成功的 OZ－1000 树脂适于精密透镜的成形。

8）非球面透镜　对于小孔径大视场来说，采用非球面透镜可修正畸变和场曲，其性能在某些情况下比复杂的透镜系统优越。激光传感器系统采用纯光学玻璃体系时，需 5 个玻璃元件；采用丙烯酸酯塑料代替成像透镜后，元件减少为 3 个；用 OZ－1000 树脂则仅用 1 个元件就可以了。目前用注射法成形塑料非球面透镜已实现商品化。

9）菲涅尔（Fresnel）透镜　高质量的光学塑料和精密模制技术使菲涅尔透镜的应用相当广泛；而用光学玻璃制备菲涅尔透镜不仅成本高，手工研磨、抛光劳动强度大，而且透镜设计粗糙。菲涅尔塑料透镜的最突出特点是重量轻、体积小，比传统的玻璃放大镜要薄 98%，轻 97.5%。

10）塑料光栅　迄今世界范围内制造的分光光度计已几乎全部采用聚合物复制式的塑料光栅代替了狭缝分光。塑料光栅的出现使光栅技术得到了极为广泛的应用，用塑料复制光栅技术制作的装潢用彩光玻璃也已出现，其制造方法多为加热模压成形。

11）聚合物接触透镜　接触透镜及角膜接触透镜，属医疗器具。接触透镜主要用于视力校正，白内障手术后的无水晶眼、二重焦点透镜、有色透镜、接触假眼等。自从 PMMA 工业化以来，塑料接触透镜就取代了玻璃接触透镜。迄今接触透镜可分为两种：硬接触透镜（HCL）和软接触透镜（SCL）。硬接触透镜采用 PMMA 制造；软接触透镜采用吸水性交联树脂聚甲基丙烯酸羟乙酯为材料，添加乙烯基吡咯烷酮等单体进行共聚。

1.4　透明玻璃钢材料

（1）透明玻璃钢的研究和发展

以玻璃纤维增强聚合物基体的透光复合材料的性质取决于基体（树脂），增强体（玻璃纤维）以及填料、纤维与树脂间界面的黏结性能以及光学参数的匹配。其中，散射是影响透明性的关键因素之一。散射是发生在材料内部折射率改变的界面上的光反射，这些界面包括材料内部的相界面、表面裂纹或结构缺陷。材料中的杂质和组分波动亦是产生散射的重要原因之一。最早用于聚合物光学纤维的材料聚甲基丙烯酸甲酯和聚苯乙烯，为了达到低散射，在乳液聚合时尽量去除催化剂残余物和表面活性剂。在粒子体积含量不变时，散射随粒子尺寸成三次幂增加。因此，对于光学复合材料，在满足其他使用要求的前提下，应尽量减小粒子尺寸，使粒子细化。对于聚合物，若能将粒子尺寸减小至 100 nm，其散射强度将非常小，接近于完全透明。散射主要引起光损耗，对复合材料的透明性产生重要影响。

光学复合材料的设计，应注意以下几点：①聚合物及光学复合材料中各组分（相）的折射率应尽可能相近，以获得高透明性；②控制复合材料中各相的粒子尺寸小至 100 nm 以下，这能使复合材料接近透明；③尽可能降低成形加工过程中的取向和各向异性，以减少折射率的空间差异，提高材料的光学性能；④尽量避免掺杂，减少各种缺陷。

通常所说的透光复合材料是指透明玻璃钢，又称为透明增强塑料或透明复合材料，是由玻璃纤维和合成树脂为原料而制成。其技术性能在很多方面优于普通玻璃。由于玻璃纤维的折射率比聚甲基丙烯酸甲酯高，制成的玻璃钢透明度很低。用乙烯基芳族化合物单体与甲基丙烯酸甲酯作基体的透明玻璃钢透光性较好。一般的透明玻璃钢的透光率并不高，仅为 80%～84%。其原因是光线进入玻璃钢内经过众多纤维基体界面反射，光线前进中发生散射，使透明度大幅度降低。透明玻璃钢在长期使用中会受气候、光、热等影响而老化，使其物理-力学性能降低，透光率会降至 50%～60%，甚至更低。在透明玻璃钢表面粘贴一层 25～30 μm 的透明氟塑料薄膜，可有效提高透明玻璃钢的耐候性。

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

透明玻璃钢由美国维斯特·考阿斯特公司于1946年首次研究成功。美国1965年开始批量生产应用，当时的年产量为0.125亿平方米。西欧等国家也是从60年代开始发展这种透光材料，当时这些国家的产量相当可观。不少国家是以这种产品推动了本国复合材料工业的发展，如美国和英国，当时透光复合材料产量占到总产量的20%，意大利和前西德的产量占到复合材料总产量的60%。前苏联虽然起步较晚，但产量也达到了复合材料产量的20%。法国70年代末的产量为10 000吨/年，占复合材料总产量的1/7。日本80年代初的产量为20 000吨/年，占复合材料产量的1/9。随着复合材料工业的发展，透光复合材料的绝对产量不断提高，产品品种不断增加，生产效率也不断提高，如法国的拱型波纹板，英国的透光不透热的采光板，美国的彩条板和耐久性达20年的透光板。法国研制成功每分钟可生产8～12 m的生产线；日本研制成功一次能同时生产两层、宽2 m的透光波形板生产线等。

我国对透明玻璃钢的研究始于1965年，当时常州253厂为援外工程研制了中波采光瓦，其透光率为40%～60%。因透光率低、价格贵及耐久性差等原因，未能推广应用。1975年武汉理工大学（原武汉建材学院）研究成功透光率达89%的高透光率复合材料，成功地用于农业蔬菜温室和工业厂房平天窗采光。此后，武汉理工大学又成功地研制出丙烯酸类树脂透光复合材料和金属纸增强聚氯乙烯（PVC）透明波形板，在透光复合材料防老化方面也取得了很大进展。

(2) 玻璃钢的透光性能

玻璃钢属于光学上非均一物体。当可见光通过玻璃钢时便产生散射现象。由于玻璃纤维的直径（8～10 μm）要比可见光的波长（0.4～0.75 μm）大好多倍，且相邻两根纤维之间的距离一般都不超过纤维直径的两倍，因此需要用多次散射理论来描述光通过玻璃钢介质时的现象。

根据多次散射理论，一束平行光经过厚度为 h 的散射层后，其透光率（T）可用下式表示：

$$T=\frac{(1-Q^2)\ e^{-hL}}{1-Q^2e^{-2Lh}} \qquad (16.4\text{-}22)$$

式中，$L=\sqrt{P^2+2PS}$，$Q=\frac{P+S-L}{S}$。P 和 S 分别表示物体的吸收和散射系数。

对于玻璃钢，可取：

$$P=k_aC_o+k_c(1-C_o) \qquad (16.4\text{-}23)$$

$$S=\frac{4C_o(n_c-n_a)}{d} \qquad (16.4\text{-}24)$$

式中，n_a 为玻璃纤维的折射率；n_c 为黏结剂即树脂基体的折射率；k_a 为玻璃纤维的吸收系数；k_c 为黏结剂的吸收系数；C_o 为玻璃纤维的体积含量；d 为玻璃纤维的直径。

此外，对于透明玻璃钢尚需考虑表面层的反射损失。平面试样两抛光面的总反射系数 r 可按下式计算：

$$r=1-\frac{1-R}{1+R} \qquad (16.4\text{-}25)$$

式中，R 为试样一个面的反射率，可通过式（16.4-8）计算得到。这样，玻璃钢的最终透光率 τ 可以用下列公式表示：

$$\tau=\tau_0T=\frac{1-R}{1+R}\times\frac{(1-Q^2)\ e^{-Lh}}{1-Q^2e^{-2Lh}} \qquad (16.4\text{-}26)$$

这里 $\tau_0=\frac{1-R}{1+R}$ 可称为玻璃钢最大透光系数，当 $n_c=1.55$ 时，其值约为0.9。

采用式（16.4-26）计算玻璃钢透光率时应满足以下的假定：①玻璃钢沿厚度方向的不均一性可忽略不计；②光散射程度不随光进入玻璃内部深度不同而变化；③光射入面的反射系数 R 等于光射出面的反射系数。要满足上述三个假定，必须是较薄的玻璃钢，且其光散射程度较弱。

实验证明，若采用公式（16.4-26）来计算玻璃钢的透光率，其厚度必须在下式所示范围内，才能取得满意的结果。

$$h(n_c-n_a)\leqslant 0.1\ \text{mm} \qquad (16.4\text{-}27)$$

当 $n_c-n_a\leqslant 0.01$ 时，$h\leqslant 10$ mm。

由式（16.4-26）可见，影响玻璃钢透光率的因素有：玻璃纤维和黏结剂的折射率和吸收系数，玻璃纤维的直径及其在玻璃钢中的体积含量。

玻璃纤维的直径越细玻璃钢的透光率越小。在相同的玻纤含量时，玻纤直径越细，其表面积越大。从式（16.4-24）可知玻璃钢的反射系数 S 随玻纤直径减小而增大，则透过光线减少。

玻璃纤维的体积含量 C_o 对透光率的影响比较复杂。通常情况下，玻璃钢的透光率随玻纤体积的增加而减少。但是，如果玻璃纤维的折射率与黏结剂的折射率相差甚微，且玻璃纤维的吸收系数比黏结剂的吸收系数小得多，则可能发生玻璃钢的透光率随玻纤体积含量增加而增大的情况。

对透光率起决定作用的是黏结剂与玻璃纤维折射率的差值 n_c-n_a。两者折射率的差值越大，则玻璃钢的透光性越差。当两者折射率的差值非常小（$n_c-n_a\leqslant 0.005$）时，则式（16.4-26）可简化为：

$$\tau=\tau_0e^{-Lh} \qquad (16.4\text{-}28)$$

在此情况下，影响玻璃钢透光率的因素只是玻璃纤维和黏结剂的吸收系数，而玻璃纤维的直径和含量将不对玻璃钢的透光率产生影响。式（16.4-28）在本质上与式（16.4-2）相同，略微的区别在于反射系数计算方式的不同，但结果差别甚微。

(3) 透明玻璃钢的性能与应用

按照基体材料的种类，透明玻璃钢可分为不饱和聚酯透光复合材料、甲基丙烯酸树脂透光复合材料、改性甲基丙烯酸树脂透光复合材料和聚氯乙烯（PVC）透光复合材料。透明玻璃钢的技术性能，可以根据使用要求进行设计。在透明玻璃钢中，玻璃纤维和树脂的质量和用量比例，对其性能影响很大。选择不同牌号的玻璃纤维和树脂，调整两者的用量比例，可以在很大范围内改变透明玻璃钢的光学性能和力学性能等。通常情况下，用玻璃布制造的透明玻璃钢的强度比用短切毡的强度高1～2倍。当选用耐热型透明树脂生产透明玻璃钢时，其使用温度可以提高到100℃以上。选用阻燃型树脂，能使透明玻璃钢的耐火性达到自熄。丙烯酸类透明玻璃钢的紫外透过能力，比玻璃还要好。

透明玻璃钢的技术优越性，主要表现如下。

1）透明玻璃钢的抗冲击性能优于玻璃，不怕冰雹和碰撞，更不像玻璃那样容易自爆。因此，透明玻璃钢比玻璃安全，可用在玻璃不能胜任的地方，如工业厂房的平天窗，有雹害地区的农业温室和易爆车间的采光结构等。

2）透明玻璃钢的透光率可达85%以上（最高90%），接近于玻璃，但它有足够的强度和刚度，兼有采光和结构材料的特点，是一种既能透光又能承受载荷的多功能材料。因此，用它代替玻璃，可以简化设计，减少采光工程的结构材料（窗柜、窗扇等），从而可降低工程造价，提高采光效果。

3）透明玻璃钢的密度（1.5～1.9 g/cm³）小于玻璃，约为玻璃的60%～76%，其拉、弯强度比玻璃高1～8倍。一般厚度只有1 mm，而玻璃的最小厚度为3 mm；每平方米采光材料的重量，只相当于玻璃重量的20%。因此，使用透明玻璃钢能大大降低采光制品的自重，增大产品尺寸，提高采光工程的安装效率等。

4）热导率，玻璃的热导率为1.392 W/（m²·K），而透光复合材料的导热系数只有0.232 W/（m²·K），比玻璃小80%

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

倍以上。因此，用透光复合材料设计居住建筑采光，不论是在北方寒冷地区冬季采暖，或是南方夏季降温，都能有效地节约能源。

5）透明玻璃钢属非均质透光材料，光线透过时能产生散射作用。因此，用透明玻璃钢采光的建筑工程，室内光照均匀，无光斑，不眩目，特别适用于精加工车间、商场天井和室内运动场采光等。

6）透明玻璃钢可按设计要求任意配色。使产品色泽鲜艳、美观，适用于各类装饰工程。但是透明玻璃钢的色泽牢度，与所选用的色料关系极大。

7）透明玻璃钢的成形工艺简便，一次可以成形形状复杂的大尺寸采光制品、如采光罩，采光拱形板等，大大地简化了采光工程设计。

8）施工运输方便，透光复合材料采光制品在施工运输过程中不易损坏，故能减少损耗降低工程造价。

9）尚可根据使用要求对透光质量进行设计，如农业温室用的采光复合材料，可以根据农作物生长对光谱要求的特点，提高太阳光中红橙光和紫外光的透过率，使农作物增产。

透明玻璃钢的主要缺点是如下。

1）耐久性差　一般未经防护处理的透明玻璃钢，使用3~4年后强度和透光率便会降低。但是，如果采用防老化措施（如用聚氟乙烯薄膜保护），其使用寿命可达20年以上。

2）透明度低　透明玻璃钢的透光率通常在80%左右，比玻璃低得多。

对于易燃易爆工程的透明玻璃钢，耐燃性是一项重要指标。耐燃性主要取决于树脂基体的燃烧性能，因为玻璃纤维属无机材料，不能燃烧。不饱和聚酯树脂具有可燃性，用它制造的玻璃钢，遇火便会燃烧。采用阻燃性（或自熄性）聚酯树脂生产的通用玻璃钢，具有自熄性能，一旦离开火源，便会停止燃烧。自熄型不饱和聚酯树脂分为两大类：添加型自熄性不饱和聚酯，在树脂液中加有阻燃剂；反应型自熄性聚酯，树脂分子中含有可阻燃的元素，如氯、溴、磷等。此外，还以采用涂布膨胀性阻火涂层，达到阻燃目的。

透光复合材料的用途十分广泛，新的应用领域还在不断开拓之中。目前，其用途大致可以分为：

1）工业建筑厂房的屋顶和墙面采光；

2）大型民用公共建筑如商场、车站、体育馆、游泳馆等屋顶采光工程；

3）农业、畜牧业及水产养殖业的温室采光材料；

4）透明化工设备：管、罐材料。

5）太阳能利用工程中的透光材料，减轻设备重量，提高热能利用率和降低工程造价；

6）装饰、广告工程中用的透光彩色材料。

透明玻璃钢用于农业或水产养殖业的温室，效果尤为显著，室温栽培葡萄，可一年三熟；温室内种植黄瓜或西红柿，其产量比玻璃温室高50%左右；用透明玻璃钢温室繁殖对虾和鱼类，不仅能提高产量，而且有利于冬季生产。

1.5　纳米复合透光材料

纳米材料是指颗粒尺寸在1~100 nm量级的超细材料，其尺寸大于原子簇而小于通常的微粉，处在原子簇和宏观物体交界的过渡区域。纳米材料具有体积效应、表面效应、宏观量子隧道效应和局域场效应等。这些效应赋予了纳米材料许多独特性能，如物理化学性能，光、电、磁性能等。纳米材料在应用中的一个非常关键的问题是如何实现稳定的纳米分散。将纳米粒子分散到聚合物基质中得到纳米复合材料是一种好的方法。聚合物具有良好的力学、光学和成形加工性能。二者的结合不仅能够防止纳米粒子的团聚，控制粒子的尺寸大小和分布，而且能产生某些新的性能，成为一类新型的功能材料。例如，当纳米粒子分散在聚合物基体中时，由于介电局域效应，即聚合物基体（通常折射率较低）和半导体或金属粒子（通常折射率较高）在光照射下，粒子表面附近的场强由于折射率变化造成的边界效应增大，从而引起材料特异的光学性能。

纳米复合材料不同于通常的聚合物/填料复合体系，因为此时的粒子（一般为无机粒子）尺寸远小于可见光波长，因此聚合物原有的透光性能会部分保留。常用的透明聚合物材料有聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯和聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）等。作为纳米复合材料，纳米SiO_2的应用最为广泛，层状硅酸盐材料如蒙脱土（montmorillonite，MTT）和TiO_2等也常被复合到聚合物材料中。纳米复合材料的制备方法主要有插层法、前躯体法（主要是溶胶－凝胶法）和物理共混法等。

蒙脱土的基本结构单位为厚1 nm，长、宽各为100 nm的硅酸盐片，其对O_2和CO_2的阻隔能力为PET塑料的数十倍。由于纳米硅酸盐片层大的径厚比，在PET复合材料加工过程中易平面取向，形成“纳米马赛克”结构，能够几倍到几十倍地提高PET的阻隔性能。这使PET纳米复合材料能够被用作啤酒瓶、葡萄酒瓶、果汁瓶和碳酸饮料瓶等。复合蒙脱土后的PET仍保持一定的透明性能。

飞机挡风玻璃通常用的是有机玻璃。由于高空紫外线辐射易老化，造成透明度下降。将表面处理后的SiO_2纳米粒子掺入，可起到抗紫外线老化的作用。纳米粒子作为光纤材料可降低光导纤维的传输损耗。例如，热处理后的纳米SiO_2光纤对波长大于600 nm光的损耗小于10 dB/km。将纳米SiO_2和纳米TiO_2微粒衬在灯泡罩的内壁，不但透光率好，而且有很强的红外线反射能力，具有节电功能。

将纳米粒子与聚合物通过简单的物理共混得到的纳米复合材料的透光性能通常较差。例如，平均粒度为20 nm的SiO_2粒子与PMMA混合后，在SiO_2含量分别为4%和8%时，材料（10 mm厚）的透光率由初始的91%分别下降到84%和77%，雾度则由6%上升为58%和82%。但采用溶胶－凝胶法制备PMMA和SiO_2纳米复合材料则可得到高透明性的复合材料。在SiO_2含量为15%~25%的范围内，在可见光区复合材料的透光率仍保持原材料的88%。有研究者采用苯乙烯与甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷（KH－570）共聚，然后与正硅酸乙酯混缩聚，得到了SiO_2质量分数为15%~84%的聚苯乙烯－SiO_2杂化材料。在苯乙烯与KH－570共聚物中，KH－570含量大于22%（摩尔分数）所得到的杂化材料有优良的透光性能。

2　滤色材料

在光学工程中，为得到特定波长范围的透射光而除去不需要的波长的光的材料，称为滤色材料、滤光材料或着色材料。根据滤色的方法，可分为本体着色滤光片和镀多层膜滤光片。前者是以透明的聚合物、玻璃、单晶和玻璃陶瓷为基体，将各种带颜色的着色剂均匀分散其中而成。如果着色剂的粒度在5 μm以下而又能与基体互容，则可使复合材料带有着色剂的颜色，从而能吸收该颜色的补色，让此颜色的光波通过而起到滤光的作用。后者是在透光材料表面镀上高、低折射率不同的多层膜，通过光学干涉来调控不同波段的透光率与反射率，获得带通式滤光复合材料。滤色材料主要作为滤色片，广泛用于照相机、投影仪、摄像机、激光器、医用照明灯和印刷复印等光学仪器，以及信息处理及显示设备。上述两种滤色材料的主要种类、性能和用途见表16.4-4

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

和表16.4-5由于聚合物材料的耐热性通常较差，滤色材料的基体以无机材料尤其是玻璃为主。但在彩色液晶显示的滤色中，染料尤其是颜料掺杂的聚合物滤色层起着不可或缺的作用。此处的聚合物多为光引发的交联型结构。

表 16.4-4　特种着色滤光片

种　类	用　途
透紫外及黑色透紫外滤光片	紫外传感器
吸紫外及锐截止紫外滤光片	摄影
透红外滤光片	红外传感器
吸红外滤光片	投影仪
分光滤光片（红、绿、蓝色）	分光滤光片

表 16.4-5　多膜系光学滤色片

种　类	性　能	用　途
近紫外截止滤光片	反射 > 650 nm	彩色摄像管、固体摄影元件
冷光滤光片	反射 > 850 nm	投影仪、聚光灯、照明器
冷光反射镜	反射可见光	医疗设备、投影仪、照明器
分色滤光片	黄、品红、紫色	彩印
分色镜	蓝、绿、红	彩色
激光反射镜	反射	He - Ne 激光器
宽带通滤光片	反射 550 ~ 700 nm 光达 99% 以上	单色器、激光器
锐边滤光片	单色光	光通信

下面着重介绍滤色玻璃。

2.1　滤色玻璃

滤色玻璃又称有色玻璃或颜色玻璃。某些光学仪器，特别是用激光作为光源的仪器或分光仪等，所用光源都是单色光。滤色玻璃在这些仪器中作为滤色元件，滤去其它光波避免受它们的干扰。这种应用目的，要求对不同波长的光波有不同的透过率，特别要保证所用波长高的透光特性。这类玻璃当其吸收了某些特定波长后，透过的光就呈现所吸收波长的补色，因而玻璃就带有特定的颜色，故也称为有色玻璃。

滤色玻璃根据其吸收光谱的物理特性可分为三类。

1）截止型滤光玻璃　这种玻璃的透过光谱如图16.4-2a所示。它在短波长处有强烈的吸收，几乎不透明，而在可见光的长波长部分是透明的。硒红玻璃即是属于这种滤光玻璃。其选择吸收特性常用短波的吸收截止波长 λ' 来标记。这是一类最常用的滤色玻璃。

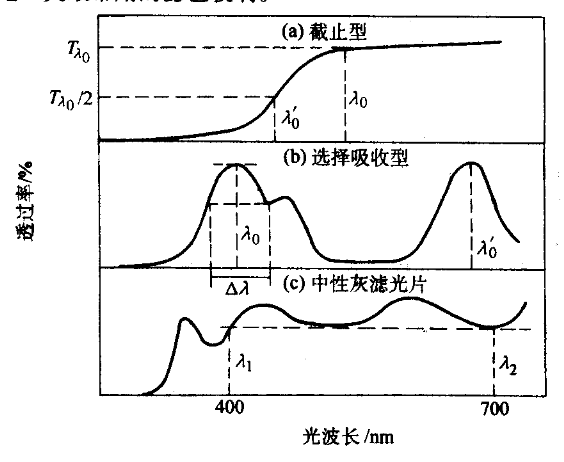


图 16.4-2　几种滤色玻璃的透光率随波长的变化

2）选择吸收型滤色玻璃　这种滤色玻璃的透过光谱如图16.4-2b所示。它在可见光谱区的一个或几个波长附近有较高的透过率，而在其他波长则有较高的吸收，从而使玻璃呈现特定的颜色。这种选择吸收常用透过波段的峰值波长及其透过波长宽度 $\Delta\lambda$ 来表征。

3）中性灰色玻璃　这种滤色玻璃在整个可见光波段有几乎均匀的无选择性吸收，吸收的百分数可由滤色玻璃的厚度来控制，它是可见光波段理想的光强衰减器（图16.4-2c）；但由于其衰减机制是吸收，常会在强光时造成热破坏，因此强激光场合应避免直接使用。

在无色光学玻璃中掺以能对特定波长吸收的着色离子基团，是制作滤色玻璃的主要方法，这种方法被称为离子着色。过渡金属的氧化物是最常用的着色剂，例如钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜等元素的氧化物，它们在玻璃中以特定价态的离子状态存在。因这些金属离子的3d轨道没有完全填满，故而对可见光会产生选择吸收而使玻璃着色。所吸收的光波波长尚与玻璃网络的结构和形状有一定关系，因而基态玻璃材料的不同也会稍稍改变其吸收的峰值波长。除过渡金属氧化物外，铈、镨、钕等稀土金属元素的4f轨道也能对可见光产生选择吸收，这些离子由于有外层5s和5p电子层的屏蔽，其着色波长更稳定。基质玻璃的网络结构影响很小，也是重要的着色剂。

使无色光学玻璃基质着色的另一种方法是利用硫化镉、硒化镉、三硫化二锑或三硒化二锑等一些对可见光有吸收特征的硫锡化合物着色剂。硒红玻璃就是这种滤色玻璃的代表。在这种滤色玻璃中，上述硫硒化合物中硫和硒可能以－2、0、＋4、＋6四种价态与过渡金属元素化合，因而可以形成对多种波长有不同吸收率的滤色玻璃；上述的硒红玻璃中硫化镉和硒粉经高温熔融后，形成 CdSe 和 CdS 固熔体。硒红玻璃的选择吸收会随固熔体组成的改变而变化：当 CdSe/CdS 的比值增大时，短波吸收截止波长红移，形成黄、橙、红、深红等颜色的一系列滤色玻璃。

2.2　稀土有色光学玻璃

稀土独特的细线状吸收光谱，是由于4f层内的电子迁移所致。除镧（La^{3+}）、钆（Gd^{3+}）、钇（Y^{3+}）和镥（Lu^{3+}）的电子难以激发而呈无色外，其他稀土离子具有吸收380～780 nm光的性质，并呈现出各自的特征色。稀土加入到玻璃中，一般是作为改变透光率或调整折射和色散指标的着色剂和脱色剂。含稀土的有色玻璃色调正、透光好、光泽强、常比其他离子和胶体着色剂好。

在阳光和人工光源中黄光很强，往往会产生眩光，使眼睛疲劳。计算机等办公设备的彩色显示屏图像分别由红、绿、蓝三种荧光粉发出的单色合成。在合成的彩色图像中黄光很强，不仅增加对人眼的刺激，而且使图像红、绿、蓝的色彩对比度下降，故而使操作者的眼睛更容易疲劳。在玻璃中引入 Nd_2O_3，利用 Nd^{3+} 离子在玻璃中的稳定吸收，能够减少黄光，增加红、绿、蓝三色的对比度，解决长时间面对荧光屏的操作者的眼睛疲劳问题。

Pr^{3+} 的吸收峰在 470 nm 附近，可使玻璃呈绿色。与 Nd^{3+} 并用时，可获得蓝色系列有色玻璃。Er^{3+} 在 520 nm 处有吸收，是使玻璃呈粉红色的为数不多的着色剂之一，可用作有色眼镜；同时还是铁的黄绿色的补色，也可用作晶质玻璃的脱色剂。加入 CeO_2、Pr_6O_{11} 的玻璃可用来制作电焊用护目镜和太阳镜等。

Ce^{4+} 和 Ce^{3+} 均无色，含铈玻璃的着色是由形成其他金属的铈酸盐而引起的。铈及钛的混合氧化物形成铈酸钛而使玻璃呈黄色。铈、锰及钛的氧化物使玻璃变为橙黄色。钾玻璃中含有少量的氧化铜和铈酸钛，可使玻璃变成蓝宝石色。二氧化铈含量为1%以上时，玻璃可染成褐色。用铈和钛的

化合物制造滤光片，能使玻璃产生不怕热的黄色、橙色或棕色。用含量 2%～3%氧化铈、3%～4%氧化钛、0～0.3%氧化铜和 0～0.45%氧化钒的组分，可制成金黄色和绿色的玻璃。Ce^{3+} 的吸收峰在 310 nm 附近，可用于制作隔断紫外线的照相卷盒和眼镜片。

氧化钕呈紫红色。用纯的氧化钕染成鲜红色的玻璃可用于航行仪表上。氧化钕添加硒和氧化锰，使玻璃呈明暗变化的丁香色。钕玻璃中加氧化锰呈紫色，加金属硒呈玫瑰色。因此用含 1%～3%氧化钕、0～0.1%氧化锰和 0～0.5%氧化硒的配方，可以制成红紫－玫瑰色、丁香色和丁香玫瑰色。氧化钕在玻璃中稳定，温度、介质和时间对玻璃颜色均无影响。

其他如氧化镨呈黑褐色、氧化铕呈橙红色、氧化铒呈粉红色等。

为将稀土元素引入到有机聚合物体系，可先制备成稀土的不饱和有机酸盐或有机配位化合物，然后与适当的单体如甲基丙烯酸甲酯（MMA）或苯乙烯共聚，从而获得透明性好的含稀土高分子复合材料。所制备的材料仍保持稀土离子原有的颜色。

2.3　红外光学玻璃

用于红外波段的滤色玻璃，对短波的可见光部分有强的吸收，而在很宽的红外光波段有很高的透过率。这是红外技术中常用的滤色玻璃，根据其透红外特性，被称为透红外玻璃。从光谱特征看，它可认为是一种透过长波长的截止型滤光玻璃。

红外玻璃是红外光学技术的关键材料，广泛用于红外航空摄影、红外火炮控制系统、超音速飞机、导弹、卫星和各种跟踪、遥测及星际通信等。这类玻璃的重要性能包括在某些特定红外波段内的透过率、折射率和色散、受热时自辐射性能、机械强度、硬度和化学稳定性等。由于稀土元素的原子量较大，因而含稀土的玻璃具有较宽的红外透射范围。由于元素氧的化学键会引起强烈的吸收，通常氧化物玻璃透过波长小于 7 μm。为了扩展红外透过波段，研究和发展了含稀土非氧化物玻璃，如硫系化合物玻璃、卤化物玻璃，其中含稀土卤化物玻璃最受重视，如 $ZrF_4-LaF_3-BaF_2$、$ZrF_4-ThF_4-LaF_3$ 等系统已成为主要红外透过材料。它们可在 20 μm 以内使用，且可用微晶化、相分离等工艺措施来改进力学性能和热性能。稀土红外玻璃目前已广泛用作窗口材料、透镜、滤光片、红外整流罩、光通讯纤维及大功率激光材料等。

3　光致发光材料

用紫外光、可见光和红外光激发发光材料而产生发光的现象称为光致发光，这种发光材料称之为光致发光材料。早在 1 000 多年前，人们就认识和利用发光材料，如民间流传的“夜明珠”就是一种磷光材料。不管是气态、液态还是固态，也不管是无机、有机还是生命物质都有光致发光现象。日常生活中的日光灯就是光致发光。这种灯管的内壁上涂有荧光粉，通电后，靠气体放电使汞蒸气发出紫外光（也有少量可见光），荧光粉吸收紫外线后发出可见光，这后一过程就是光致发光。系统科学地研究无机磷光体始于 19 世纪。在 1852 年，Stokes 与 Becquerel、Verneuil、Lenard 规定了第一个荧光的定义，并发表了著名的斯托克斯（Stokes）规则。1866 年，Sidot 发现了 ZnS 的发光现象，开拓了 ZnS 作为重要工业化荧光体的基础。20 世纪 90 年代后，推出了性能更为优异的铝酸盐系发光材料，被誉为第二代蓄光型发光材料。同时，具有良好发光性能和独特长余辉特性的稀土离子铕、镝激活的铝酸锶黄绿色夜明粉的出现，标志着长余辉材料的研究与应用已进入一个趋于成熟的全新阶段。这种材料已被广泛用于隐蔽照明和紧急照明设施、航空、航海和汽车灯仪表显示盘和工艺美术涂料等领域，也可将他们掺入塑料、陶瓷和玻璃中，获得夜明材料。

3.1　光致发光基础

（1）荧光和磷光

光致发光材料一般可以分为荧光材料、长余辉发光材料和上转换发光材料。如果按发光驰豫时间分类，光致发光材料又可分为荧光材料和磷光材料两种。

在某种外界作用的激发下（如吸收光子等），原子或分子被激发到较高能级的激发态，因为不稳定而进行辐射跃迁直接返回到基态时所发出的光称为荧光。通常在发生辐射跃迁之前，荧光系统都要经历由高能激发态到低能激发态的无辐射驰豫过程（系统放出少量的热）。所以说荧光是有别于物体热辐射的另一种辐射，又称为“冷光”。通常情况下，荧光的波长要比其激发波长短，即符合斯托克斯（Stokes）规则。如果荧光的波长与激发光的波长相同，即被吸收的光能立刻以相同的波长再发生出来，则称为共振荧光或共振辐射。如果荧光的波长比激发光的波长短，则称为上转换发光。荧光是同种重态间的跃迁，通常为单重态－单重态跃迁。

原子或分子系统吸收光子后被激发到第 1 单重态（或第 2 单重态）等较高能级的激发态上。如果该系统拥有三重态，则处于激发态的系统在跃迁返回基态之前，通常需经介稳状态的三重态。由三重态辐射跃迁返回基态所发出的光称为磷光。三重态持续寿命较长，因而磷光发射时间可达 10^{-2}～100 s。磷光与荧光主要有两点区别：①磷光寿命要比荧光寿命长得多；②磷光是三重态－单重态跃迁产生的，处于磷光态的物质是顺磁性的，因为它含有未成对的电子。以往在工艺上，荧光是指在激发的同时发出的光，发光时间（寿命）小于 10^{-8} s；磷光是指在激发停止后发出的光，发光时间大于 10^{-8} s。当时对发光持续时间很短的光无法测量，才有此说法。现在瞬态光谱技术已经把测量的范围缩小到 1 ps（10^{-12} s）以下，最快的脉冲激光器输出可短到非秒（10^{-15} s）量级。故此种定义不是非常严格。

在工艺上，材料在受激停止后，继续发出的光称为余辉，其持续时间称为余辉时间。在实际应用中，规定当激发停止时的发光亮度衰减到初始值的 10%时所经历的时间，为余辉时间。余辉时间小于 1 μs 称为超短余辉，1～10 μs 的称为短余辉，10 μs～1 ms 的称为中短余辉，1～100 ms 的称为中余辉，100 ms～1 s 的称为长余辉，大于 1 s 的称为超长余辉。“有效余辉”常指在特定条件下，荧光标志清晰可见的时间，因而随使用对象的不同，定义方法不同。例如，对于航空仪表，将荧光粉涂成 4 号字，经紫外线激发 10 min 后，在 0.6 m 的距离清晰可见的时间，称为“有效余辉”时间。也有文献采用如下方法：将荧光粉涂成薄板，光照 15 min，当强度衰减到初始强度的 15%的时间，称为“有效余辉”时间。

（2）雅布隆斯基图

雅布隆斯基图（Jablonski diagram）用以描述发光物质在吸收光子后在较低激发态的电子光谱项或振动能级之间的能量转换过程。当发光物质吸收光子后，可由基态跃迁到第 2 单重态 S_2 或第 1 单重态 S_1（图 16.4-3）。在室温情况下，激发的起始能级应是 S_0 的振动基态能级，而终止能级依据吸收光子的能量决定（S_2 或 S_1 上的某个能级）。通常情况下，基态与激发态的能量差要求光子的能量对应于可见光或紫外光的波长。由于完成 1 次晶格振动所需的时间（10^{-14}～10^{-13} s）远小于荧光态的平均寿命（10^{-9}～10^{-5} s），所以过

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

量的振动能绝大部分是以热的形式散发到晶格环境中，即这些激发态先弛豫（无辐射跃迁）到其最低的振动能级（就是振动的基态能级），然后等能地进行自旋多重态系统内的能量交换（IC），到第1单重态 $(IC)_{S_1}$ 或基态 $(IC)_{S_2}$ 的某个振动能级 S_1^v 与 S_0^v。

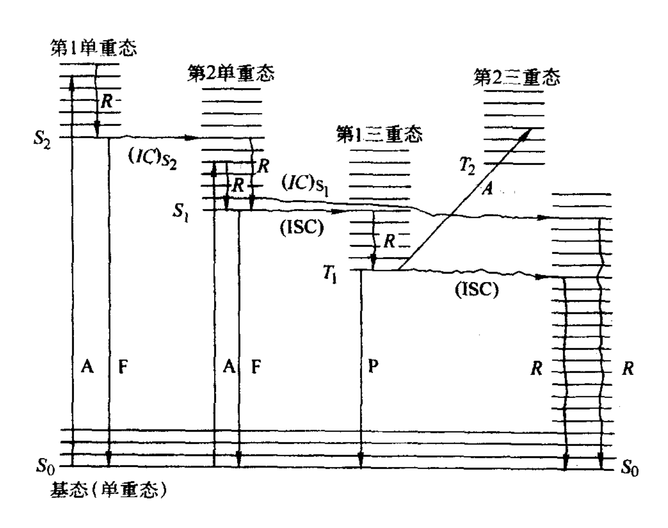


图 16.4-3 雅布隆斯基图

由第1单重态的最低能级还可以通过发射荧光返回到基态的某个振动能级或等能地进行自旋多重态系统之间的交叉跃迁（ISC），到第1三重态的相应振动能级 T_1^v 上。

处于上 T_1^v 的物质属于介稳状态，它可以通过发射磷光返回到基态的某个振动能级上。由于磷光过程涉及一个未成对电子改变其自旋方向，属于禁戒跃迁，因此它的跃迁几率比荧光低得多。$S_1 \rightarrow S_0$ 的荧光速率是 $T_1 \rightarrow S_0$ 磷光的 10 000 倍；或吸收适当的光子跃迁到第2三重态的某个能级 T_2^v 上；或等能地进行自旋多重态系统之间的交叉跃迁（ISC），过渡到基态的某个振动能级 S_0^v 上。

S_0 与 S_1 或 S_2 之间的跃迁属于单重态与单重态间的跃迁。根据选择定则，这种跃迁是允许的，并且跃迁速率很快。例如由 S_1 态返回到 S_0 态所需时间短于 10^{-8} s，发生IC过程所需时间更短，约为 10^{-12} s。单重态与三重态之间的跃迁通常是禁戒的，因此跃迁速率也很迟缓。例如从 S_1 到 T_1，或从 S_2 到 T_2 态等自旋多重态系统之间的交叉跃迁过程（ISC）一般为0.1 s。ISC过程是通过将一个未成对电子改变其自旋方向实现的，严格讲，在量子理论中这是一个禁戒的过程。由于处于自旋平行排列的电子系统（三重态）比处于自旋反平行排列的电子系统（单重态）更为有利，所以 T_1 的最低能级要比 S_1 低。

(3) 材料的发光机理

光致发光是一个三步过程：①吸收一个光子；②把激发能转移到荧光中心；③由荧光中心发射辐射。

在激发过程后，处在激发态的电子，总要从这一激发态回到低能态发出光子。由于材料内部的各种相互作用，材料的激发状态还要经过各种运动和变化，最后才是光的发射。如果激发产生了电子和空穴，它们可以在晶体中自由运动，这样激发状态就不是局限在一个地方，而可以有空间上的迁移。电子和空穴在运动中还可能被晶体中的缺陷或杂质中心俘获。俘获后还可能重新释放，使得电子和空穴运动表现出一些复杂的行为。再者，发光不一定是由于电子和空穴的直接复合。经常碰到的情形是电子或空穴都被某种发光中心俘获，发光跃迁则是通过发光中心进行的。所谓发光中心，是指在适当的激发条件下，固体中发射光的原子（离子）或原子团。图16.4-4列举了几种可能发光的情形：①导带电子与俘获的空穴复合；②俘获的电子与价带的空穴复合；③激发能传给孤立中心，发光跃迁发生在分立的中心内部；④导带中的电子直接与价带中的空穴复合；⑤俘获的电子与俘获的空穴复合。

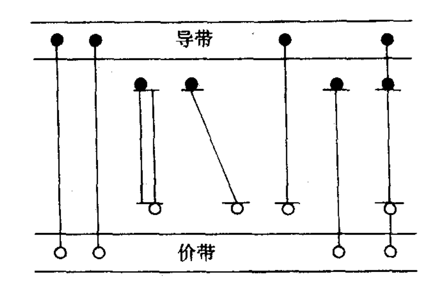


图 16.4-4 可能的发光过程

在发光材料的基质中加入某种杂质或使基质材料出现偏离化学计量比的部分，即生成结构缺陷，使原来不发光或发光很弱的材料产生发光，这种作用称为激活，加入的杂质称为激活剂。发光大都依靠激活剂所形成的发光中心：一类是分立中心，另一类是复合中心。

1) 分立中心发光　发光材料的发光中心受激发时并未离化，即激发和发射过程在彼此独立的、个别的发光中心的内部的发光叫做分立中心发光。这种发光是单分子过程，并不伴随有光电导，故又称为“非光电导型”的发光。分立中心发光有以下两种情况：

① 自发发光　受激发的粒子（如电子），受粒子内部电场作用从激发态 S 而回到基态 S_0 时的发光，叫自发发光，如图16.4-5a所示。这种发光的特征是，与发射相应的电子跃迁的几率基本上决定于发射体内的内部电场，而不受外界因素的影响。

② 受迫发光　受激发的电子只有在外界因素的影响下才发光，叫受迫发光。它的特征是，发射过程分为两个阶段，如图16.4-5b所示。受激发的电子出现在激发态 M 上时，从状态 M 直接回到基态 S_0 是禁阻的。在 M 上的电子，一般也不是直接从基态 S_0 上跃迁来的，而是电子受激后，先由基态 S_0 跃迁到 S，再到 M 态上，M 这样的受激态称为亚稳态。受迫发射的第一阶段是由于热起伏，电子吸收能量 ε 后，从 M 态上到 S。要实现这一步，电子在 M 态上需要花费时间，等待机会，从 S 态回到 S_0 态是允许的，这就是受迫发射的第二阶段。由于这种发光要经过亚稳态，故又称为亚稳态发光。

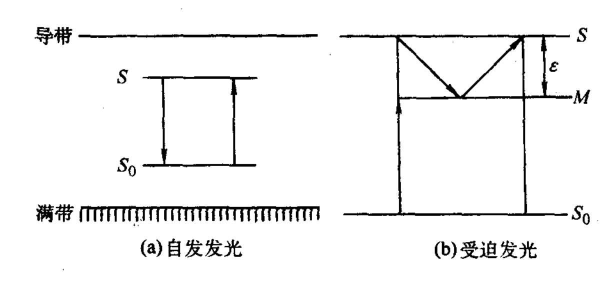


图 16.4-5 分立中心发光

2) 复合发光　发光材料受激发时分离出一对带异号电荷的粒子，一般为正离子（空穴）和电子，这两种粒子在复合时便发光，即叫复合发光。由于离化的带电粒子在发光材料中漂移或扩散，从而构成特征性光电导，所以复合发光又

叫"光电导型"发光。

复合发光可以在一个发光中心上直接进行，即电子脱离发光中心后，又回来与原来的发光中心复合而发光，呈单分子过程，电子在导带中停留的时间较短，不超过 10^{-10} s，是短复合发光过程。大部分复合发光是电子脱离原来的发光中心后，在运动中遇到其他离子化了的发光中心复合发光，呈双分子过程，电子在导带中停留的时间较长，是长复合发光过程。如铜和银激活硫化锌（ZnS·Cu 和 ZnS·Ag）是典型的"光电导型"磷光体。

（4）材料的发光特征

1）吸收、激发与发射光谱　当光照射发光体时，一部分在表面被反射和散射，另一部分人射到发光体内部。这部分人射的光可以被吸收，吸收的多少随波长而变，而且由材料的性质决定。为了定量描述材料对某频率（波长）的光吸收的强弱，通常采用吸收系数的概念。材料吸收光的多少除了与材料的性质有关外，还与入射到材料上的光强成正比。设样品的厚度为 l，则从样品射出的光束的强度为 $I(l)=I_0e^{-\alpha l}$。因而只要测出入射光强度 I_0 和射出光强度 $I(l)$，就可得到吸收系数 $\alpha=(1/l)\ln[I_0/I(l)]$，单位为 cm^{-1}。改变人射光的频率或波长，就可测得相应频率或波长下的吸收系数；把不同频率或波长的吸收系数按频率或波长作图，即为吸收光谱。

有的光虽然被吸收了，但不能引起发光。通过测试发光材料的激发光谱就可找出什么波长的光可引起发光。发光的某一谱线的强度随激发光波长或频率的变化图形就是激发光谱，它表示发光的某一谱线或某一谱带可以被什么波长的光激发，激发的能力如何。它实际上表示用不同波长的光激发材料，使材料发出某一波长光的效率。如果用量子数表示发光，保持各种波长激发光的量子数不变，就得到激发这条谱线时各波长处的量子效率。同样，如都以能量或光度计算，保持激发光的能量或光度不变，就得到能量或光度效率的变化。对于这几类光谱，可以按照他们之间的关系互相换算。

让发光经分光仪器（或单色仪）分解成不同波长成分的光，再测出它们的强度，就可得到发光的能量按波长或频率的分布曲线，即发射光谱。根据材料性质的不同，发射光谱可分为带状光谱和线状光谱。带状光谱是有一较宽范围的连续不断的光谱；线状光谱是由一条条线发射组成的光谱群。具体可分为宽带（半宽度约 100 nm，如 $CaWO_4$）、窄带（半宽度约 50 nm，如 $Sr(PO_4)_3Cl:Eu^{3+}$）和线谱（半宽度约 0.1 nm，如 $GdVO_4:Eu^{3+}$）。由于发光的绝对能量不易测量，通常实验测量的都是发光能量的相对光谱分布。发射光谱反映了与发光跃迁有关的电子态的性质，如发光机理部分所述。材料的发射光谱与基质和杂质都有关系，而且随基质改变，发光颜色也可改变。

2）斯托克斯规则与反斯托克斯规则　最早的关于溶液光致发光的规律性结果是英国的斯托克斯提出的，即斯托克斯规则。按照这一规则，发光的波长总是大于吸收的波长，即发光的光子能量必然小于激发光的光子能量。这是因为在实际材料中，总有一部分能量会变成晶格振动能，以热能的形式损耗掉，如图 16.4-6a。例如，用紫外光激发发光材料，可以观察到可见光区域的各种颜色的发光。但是用蓝光激发，就只能得到红光、橙光，至多是绿光。对于固体发光材料，斯托克斯规则在多数条件下也是适用的。

另外一种情况是环境周围的振动能比较高，而激发发光中心的激发态所处的振动能级比较低，这时发光中心有可能得到一部分振动能而升到比较高的激发态。或者说发光材料能够吸收两个或更多个光子而产生一个光子（图 16.4-6b）。在这种情况下，从更高的激发态跃迁到基态所发光的能量就比激发能量高，发光的波长就比激发光的波长短，这种现象称为反斯托克斯发光，或上转换发光。上转换发光可细分为以下三种情况：一是确实存在中间能级，在激发态下处于基态的电子跃迁到这个中间能态，电子在这个中间能态的寿命足够长，以致它还可以吸收另外一个光子而跃迁到更高的能级；二是中间能级不存在，但发光体可以连续吸收两个光子，使基态电子直接跃迁到比激发光光子能量大的能级；三是两个敏化中心被激发，它们把激发能按先后顺序或同时传递给发光中心，使其中的基态电子跃迁到比激发光光子能量更高的能级。例如，三价稀土离子铥（Tm）掺杂的氟化镧（LaF_3），用氪离子激光器的 647.1 nm 红光激发，可以观察到来自铥的 $^1G_4$、$^1D_2$ 的蓝光（480 nm 和 450 nm）以及 $^1D_2$ 和 $^1I_6$ 紫外光（360 nm 和 340 nm）。现在的激光致冷就是利用反斯托克斯现象不断将物体的振动能以光的形式发射出去，使物体降温。

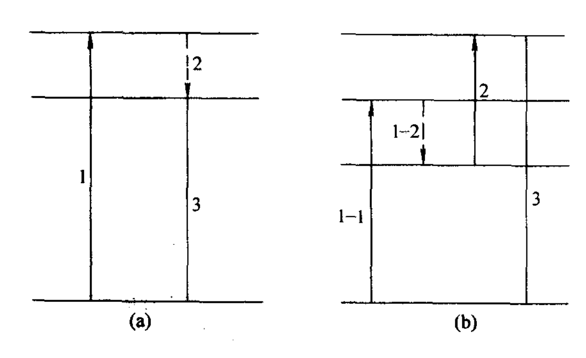


图 16.4-6　(a) 发射光 (3) 光子能量小于激发光 (1) 光子能量，通过与晶格作用，有一部分能量 (2) 变为热能
(b) 上转换材料接受激发光中的多个光子（此处为 1—1 和 1—2 两个）发射一个光子，发射光的光子能量大于激发光的光子能量

在 20 世纪 60 年代，人们在稀土离子掺杂的材料中观察到上转换发光。目前已知的上转换发光材料几乎都是掺稀土元素的化合物或稀土元素的化合物，它们均由稀土离子激活，其中以 $Yb^{3+}-Er^{3+}$ 最为常见。可吸收红外光而发出红光的典型发光材料有：YOCl：(Yb^{3+}，Er^{3+})，Y_2O_3：(Yb^{3+}，Er^{3+})，Y_3OCl_7：(Yb，Er)，$La_4Ga_2O_2$：(Yb，Er)。发绿光的材料有：LaF_3：(Yb，Er)，YF_3：(Yb，Er)，$BaYF_5$：(Yb，Er)，$La_4Ga_2O_2$：(Yb，Ho)，Na（Gd、La）F：(Yb，Er)。上转换发光材料把肉眼看不见的红外光变成为可见光，可应用于红外探测。用含有上转换发光材料的油墨印刷出来的文字或图形，只有在特定的波长下激发下才能显示出来，可应用于防伪。上转换发光材料已在 1.06 μm 激光显示和 0.9 μm 半导体激光显示中获得广泛应用。也可以涂在发红外光的二极管上，产生可见光。不仅如此，有些材料还能实现上转换激光。用大功率红外半导体激光器作为激发源再用上转换材料作为激光介质，这样构成的上转换激光器是实现全固体短波长激光器的方案之一。

3）量子效率与量子剪裁　发光效率常采用量子效率、能量效率和光度效率来表征。能量效率是指发光的能量与激发源输入的能量的比值；光度效率是指发光的流明数与激发源输入的能量的比值。在光致发光中，材料的量子效率等于它发射的光子数与从激发光吸收的光子数之比。通常，发光材料能态的高能部分是连续的能带或相距很近的能级，如图 16.4-7a。从基态 G 激发到这样的能态上的电子（1），先是一级一级地弛豫到处于较低能量的发光能级 E_1 上（1）。由于能级相距很近，在这个过程中，电子能量转变为了晶格振动能或红外光，没有可见光光子产生。从 E_1 向下跃迁的过程发射可见光光子（3）。这样的材料，即使量子效率接近

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

100%，能量效率也比 100%小得多，因为一个可见光光子是以消耗一个高能光子为代价而产生的。例如，荧光灯中的荧光粉把紫外光转变为可见光的量子效率超过 90%，而能量效率只有 50%左右。

发光材料的能量效 η_E 和量子效率 η_Q 之间的关系可推导如下：

$$\eta_E=\frac{E_E}{E_A}=\frac{h\nu_E N_E}{h\nu_A N_A}=\eta_Q\frac{\nu_E}{\nu_A}=\eta_Q\frac{\lambda_A}{\lambda_E} \qquad (16.4\text{-}29)$$

式中，λ_A 为吸收光带峰值波长；λ_E 为发光带峰值波长。由于 $\lambda_A<\lambda_E$，发光材料的能量效率要比量子效率低。

发光亮度是一定面积的发光表面沿法向所产生的光强（cd/m^2），既与量子效率有关，也在一定范围内随激发光强度增大而增大，即等于量子效率乘以吸收光强度。

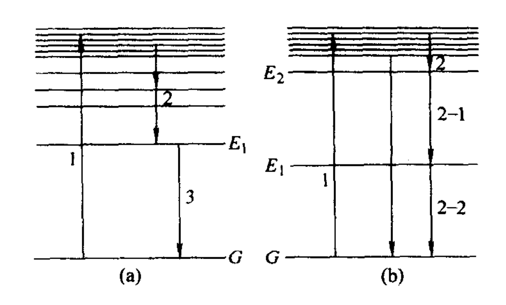


图 16.4-7 (a) 发光材料能态的高能部分是连续的能带或相距很近的能级，一个激发光光子最多产生一个发射光光子 (b) 在量子剪裁材料中，一个激发光光子可产生两个以上的发射光光子，量子效率大于 1

量子效率也可以超过 100%。具有图 16.4-7b 所示的能态结构的材料，E_1 和 E_2 是两个发光能级，E_2 到 E_1 以及 E_1 到 G 的跃迁都发射可见光。在 E_2 向下的所有可能跃迁中，到 E_1 的跃迁具有大的分支化，一个高能量的紫外或真空紫外光子变成了两个能量较低的可见光光子。这种现象称为量子剪裁，也称为量子劈裂或光子级联发射。

在荧光灯中，灯丝加热使汞蒸发，汞蒸气电离后发射紫外光（254 nm）激发荧光粉，产生可见光。无汞荧光灯则充入惰性气体如氙代替汞，氙电离后发出真空紫外光（172 nm）激发荧光粉。如果还是一个激发光光子产生一个可见光光子，能量效率最多只能到 35%左右。等离子体大屏幕电视，也是用惰性气体电离发射真空紫外光激发红绿篮三基色荧光粉。它们都需要量子剪裁材料来提高能量效率。

三价稀土离子镨（Pr^{3+}）有这样的性质。镨掺杂的氟化钇（YF_3），用真空紫外激发，可见光发射量子效率达 140%。但 405 nm 的发射处于可见光区域的边缘，人眼对这个波长的灵敏度低。三价稀土离子钆（Gd^{3+}）和另外一种稀土离子如三价铕共掺杂体系，如 $LiGdF_4$:Eu 中，量子效率约为 190%。和上转换材料相比，量子剪裁材料距实用还比较远。

3.2 光致发光材料

光致发光材料根据结构可分为无机材料和有机材料。无机发光材料的种类很多，目前大量应用的发光材料多为无机材料。

一般来说荧光效率与激发光波长无关。在材料的整个吸收光谱带中，荧光发射对吸收的关系都是相同的，即各波长的吸收与发射之比为一常数。光的吸收和荧光发射与材料的分子结构有关。材料吸收光除了可以转变为荧光外，还可以转变为其他形式的能量。因而，产生荧光最重要条件是分子必须在激发态有一定的稳定性，即如前所述的能够持续约 10^{-8} s 的时间。多数分子不具备这一条件，它们在荧光发射以前就以其他形式释放了所吸收的能量。只有具备共轭键系统的分子才能使激发态保持相对稳定而发射荧光。因而，荧光材料主要是以苯环为基的芳香族化合物和杂环化合物。如：酚、蒽、荧光素、罗丹明、9-氢基吖啶、荧光染料以及某些液晶。荧光材料的荧光效率除了与结构有关外，还与溶剂有关。

具有缺陷的某些复杂的无机晶体物质，在光激发时和光激发停止后的一段时间内（$>10^{-8}$ s）能够发光，这些晶体称为磷光材料。磷光材料的主要组成部分是基质和激活剂两部分。用作基质的有第 Ⅱ 族金属的硫化物、氧化物、硒化物、氟化物、磷酸盐、硅酸盐和钨酸盐等，如 ZnS、BaS、CaS、$CaWO_3$、$Ca_3(PO_4)_2$、$ZnSiO_3$、Y_3SiO_3。用来作激活剂的是重金属。所用的激活剂可以作为选定的基质的特征。不是所有的重金属都可以用来激活选定的基质。例如对 ZnS、CdS 而言，Ag、Cu、Mn 是最好的激活剂。碱土磷光可以有更多的激活体，除 Ag、Cu、Mn 外，还有 Bi、Pb 和稀土金属等。就应用而言，磷光材料比荧光材料更为普遍一些。一些灯用荧光粉，实际上就是磷光材料。荧光灯最初使用的是锰激活的硅酸锌和硅酸锌铍荧光粉，但以后硅酸锌铍荧光粉逐渐被卤磷酸盐系列的荧光粉所代替。

(1) 无机发光材料

无机发光材料一般是固态的，应用面较宽，通常简单地分为晶体、粉末和薄膜。晶体材料是研究工作的理想对象，用它得到的实验结果容易用理论解释，在解释时也不必进行很多简化。晶体应用在很多的器件中，如半导体发光二极管、激光器等。粉末发光材料是传统的发光材料，用途很广，种类也最多，它包括微晶和多晶两类。微晶保留着单晶体的结构和形貌，只是颗粒较小，多晶则是一个颗粒内包括很多微晶。通常将均匀混合的基质原料和激活剂等在高温下加热，使原料间发生化学反应，反应过程中往往必须加入助熔剂，以促进晶粒的完整化。助熔剂可以通过气相或液相使颗粒长大。

1) 硫化物系列发光材料　硫化物系列发光材料主要包括硫化锌、硫化锌镉、硫化锶、硫化钡、硫化钙等。硫化锌材料的研究最多、应用最广泛，很长一段时间内处于发光学研究工作的中心。同时，它也是重要的阴极射线、电致发光的实用性发光材料。蓄光型发光材料的研究和应用，已有近 100 年的历史，目前仍在许多领域有着重要应用。硫化物系列蓄光型发光材料目前依旧有实用价值的材料：发光颜色微黄绿色的 ZnS: Cu 系列，发光颜色为蓝色的 CaS: Bi 系列，发光颜色为红色的 CaS: Eu 系列。

硫系化合物中最具实用价值的是以 ZnS 和（ZnCd）S 为基质的发光材料。ZnS 的晶态可以是立方晶系即闪锌矿型，也可以是六方晶系即纤锌矿型。两种晶态都是每个锌原子被 4 个位于四面体顶角上的硫原子所包围，每个硫原子也同样被四顶角上的锌原子所包围。立方晶系的晶体中，原子间距为 0.235 nm，六方晶系的晶体中，原子间距略大一点，原子位置的特点保持不变。ZnS 发光材料烧结温度在 1 020℃以下时形成立方晶体；超过 1 020℃发生相变，由立方晶系转变为六方晶系。CdS 为六方晶系；ZnS 和 CdS 的混合晶态也属于六方晶系。

ZnS 和 CdS 都是电子型导电的半导体化合物。ZnS 的禁带宽度为 3.7 eV，CdS 为 2.4 eV。它们在从紫外到红外的很宽的光谱范围内产生光发射。ZnS 发光材料的激活剂有 Cu、Ag、Au、Mn 和稀土元素等。这些激活剂在 ZnS 中形成的发光中心可分为两大类：一类是属于分立中心的发光，如以 Mn 和稀土元素为激活剂的 ZnS；另一类是 Cu、Ag、Au 为激

活剂，Cl、Br、I 或 Al、Ga、In 为共激活剂的 ZnS，如 ZnS:(Cu，Cl) 和 ZnS:(Cu，Al) 等属于复合发光。

激活剂中 Cu、Ag、Au 在 ZnS 和 CdS 中扩散最快。500℃下，Cu 在 ZnS 中的扩散系数为 1.5×10^{-9} cm^2/s，在 CdS 中为 $1.5\sim3.0\times10^{-7}$ cm^2/s；Ag 的扩散系数大致也是这个量级；Au 最小，约为 6×10^{-12} cm^2/s。

表 16.4-6 列出了 Riedel－de Haën 公司的商品名为 LUMILUX的数种以 ZnS 为基质，以铜为激活剂的蓄光型发光材料。

表 16.4-6 商业化的重要硫化物蓄光型发光材料

名称和发光颜色	成分	体色	平均粒径/μm	亮度/mcd·m⁻² 3 min	10 min	30 min	60 min	发光时间/min
LUMILUX green N	ZnS:Cu	黄绿	40	128	30.4	7.9	3.3	370
LUMILUX green N－ST	ZnS:Cu	黄绿	45	75	19	3.4	1	105
LUMILUX green N5	ZnS:Cu，Co	黄绿	40	123	32.2	9.5	4.4	580
LUMILUX green N10	ZnS:Cu，Co	浅黄绿	40	80	28	10.3	5.2	780
LUMILUX afterglow blend，green	ZnS:Cu，Co	黄绿	40	126	31.3	8.9	3.9	460
LUMILUX green N－F	ZnS:Cu	黄绿	25	135	29.7	7.2	2.9	310
LUMILUX green N－FF	ZnS:Cu	黄绿	18	100	24	6.2	2.4	260
LUMILUX yellow N	(ZnS，Cd):Cu	黄绿	30	93.4	22	5.7	2.3	250
LUMILUX orange N	(ZnS，Cd):Cu	黄	30	65	15.7	4.2	1.8	220
LUMILUX red N	(ZnS，Cd):Cu	橙	30	17.3	3.6	0.9	0.35	63
LUMILUX sea green	SrS:Bi	浅绿	20	58.9	16.9	5.4	2.6	300
LUMILUX violet N	CaS:Bi	灰色	20	15.3	4.1	1.8	0.64	105
LUMILUX blue N	(Sr，Ca)S:Bi	灰色	20	31.5	8.9	2.9	1.3	190

碱土金属硫化物的晶态结构为面心立方。CaS 的晶格常数为 0.569 7 nm，Ca^{2+} 离子的半径为 0.099 nm，能带宽度为 4.41 eV；SrS 的晶格常数为 0.601 9 nm，Sr^{2+} 离子的半径为 0.113 nm，能带宽度为 4.30 eV；BaS 的晶格常数为 0.638 4 nm。此类化合物可以形成广泛的固熔体，发光颜色可以根据基质、激活剂及其浓度而变化，见表 16.4-7～表 16.4-9。

表 16.4-7 CaS 的激活剂、共激活剂及发光性质

激活剂	共激活剂	发光颜色	发光光谱	衰减曲线
O		蓝绿色	带状	指数
P	Cl，Br	黄色	带状	双曲线
Sc	Cl，Br，Li	黄绿色	带状	
Mn		黄色	窄带	指数
Ni	Cu，Ag	红到红外	宽带	
Cu	F，Li，Na，Rb，P，Y，As	紫到蓝色	双带	双曲线
Ga	Cu，Ag	橙，红，黄色	宽带	
As	F，Cl，Br	黄橙色	带状	
Y	F，Cl，Br	蓝白色	宽带	双曲线
Ag	Cl，Br，Li，Na	紫色	带状	双曲线
Cd		紫外到红外	宽带	
In	Na，K	橙色	宽带	
Sn	F，Cl，Br	绿色	宽带	双曲线
Sb	Li，Na，K	红绿	带状	指数
La	Cl，Br，I	蓝白色	宽带	双曲线
Au	Li，K，Cl，I	蓝到蓝绿色	双带	双曲线
Pb	F，Cl，Br，I，P，As，Li	紫外	窄带	双曲线
Bi	Li，Na，K，Rb	蓝	窄带	双曲线

表 16.4-8 CaS 的稀土激活剂和发光性质

离子	发光颜色	发光光谱	衰减曲线
Ce^{3+}	绿色	双带	双曲线
Pr^{3+}	粉色到绿色	线状，绿色，红，红外	绿：指数
Nd^{3+}			
Sm^{3+}	黄色	线状，黄，红，红外	黄：指数
Sm^{2+}	深红色	线状，绿，红，红外	
Eu^{2+}	红色	窄带	双曲线
Gd^{3+}		线状，紫外	指数
Tb^{3+}	绿色	线状，紫外到红	绿：指数
Dy^{3+}	黄色，蓝绿色	线状，黄，蓝绿，红外	黄：$(1+t/\tau)^{-1}$
Ho^{3+}	绿白色	线状，蓝到红外	绿：$(1+t/\tau)^{-1}$
Er^{3+}	绿色	线状，紫外，绿色，红外	绿：$(1+t/\tau)^{-1}$
Tm^{3+}	蓝中带红	线状，蓝色，红色	蓝：指数
Yb^{3+}		线状，红外	
Yb^{2+}	深红	带状	双曲线

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

表 16.4-9　发射峰迁移

基质	峰值波长/nm			最邻近离子距离/nm
	Eu^{2+}	Ce^{3+}	Mn^{2+}	
	0.1%	0.04%	0.2%	
CaS	651	520	585	0.285
SrS	616	503	约 550	0.301
BaS	572	482	约 541	0.319

2）铝酸盐体系发光材料　以铝酸盐为基质的发光材料具有发光效率高、化学稳定性好的特点。目前达到实用化程度的蓄光型发光材料有发蓝光的 $CaAl_2O_4$：（Eu，Nd），发蓝绿光的 $Sr_4Al_{14}O_{25}$：（Eu，Dy）和发黄绿光的 $SrAl_2O_4$：（Eu，Dy）。它们都有优异的长余辉发光性能。该体系已由最初的 $MeAl_2O_4:Eu^{2+}$ 发展为 $SrAl_2O_4$：（Eu^{2+}，Dy^{3+}）、$Sr_4Al_{14}O_{25}$：（Eu^{2+}，Dy^{3+}）、$SrAl_2O_4$：（Eu^{2+}，Nd^{3+}）、$CaAl_2O_4$：（Eu^{2+}，Nd^{3+}）、$CaAl_2O_4$：（Eu^{2+}，Tm^{3+}，La^{3+}）、$CaAl_2O_4$：（Eu^{2+}，Dy^{3+}）、$BaAl_2O_4$：（Eu^{2+}，Dy^{3+}）、$MgAl_2O_4$：（Eu^{2+}，Dy^{3+}）等系列。目前，铝酸盐体系长余辉发光材料的研发集中在多种稀土离子激活的 $CaO-Al_2O_3$ 体系和 $SrO-Al_2O_3$ 体系，激活剂为 Eu_2O_3、Dy_2O_3、Nd_2O_3 等稀土氧化物，助熔剂为 Bi_2O_3。表 16.4-10 列出了铝酸盐体系长余辉发光材料的发光光谱数据。

表 16.4-10　铝酸盐体系长余辉发光材料

名称编号	材料组分	发光颜色	λ_{max}/nm	半宽度/nm	体色
PLP	$CaAl_2O_4$：（Eu，Nd） $CaAl_2O_4$：（Eu，Nd，La） $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu$	蓝紫 蓝紫 蓝绿	440 447 490	52 54 65	白色 白色 蓝绿
PLB	$Sr_4Al_{14}O_{25}$：（Eu，Dy） $SrAl_2O_4:Eu$	蓝绿 黄绿	490 520	65 80	蓝绿 黄绿
PLO	$SrAl_2O_4$：（Eu，Dy）	黄绿	520	80	黄绿

3）硅酸盐体系发光材料　以硅酸盐为基质的发光材料的化学稳定性和热稳定性好，高纯二氧化硅原料易得，已发展成为一类应用范围广的光致发光材料和阴极射线发光材料。如 Zn_2SiO_4：Mn 早在 1938 年就用于荧光灯，作为光色校正荧光粉，至今仍是彩色荧光灯用荧光粉。目前已开发出多种耐水性好、紫外辐照性稳定、发光色多样、余辉亮度高、余辉时间较长的硅酸盐体系长余辉发光材料。但所有锰激活的硅酸盐发光材料均是短余辉。Mn^{2+} 的含量明显影响余辉时间，降低其含量能延长余辉时间。加入微量 As 后，发光余辉最高可达 30 min。表 16.4-11 给出了两种硅酸盐系发光材料的余辉亮度在光照停止后的变化，并与 ZnS：Cu 进行对比。

表 16.4-11　两种硅酸盐长余辉材料与 ZnS:Cu 的对比

发光材料	相对余辉亮度/%	
	10 min	60 min
ZnS:Cu	100	100
$Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}$	1 658	3 947
$Ca_2MgSi_2O_7$：（Eu^{2+}，Dy^{3+}）	1 914	1 451

4）稀土发光材料　稀土发光材料具有许多优点：吸收能量的能力强，转换效率高；可发射从紫外到红外光的光谱，特别是在可见光区有很强的发射能力；荧光寿命从纳秒到毫秒；物理化学性能稳定，能承受大功率的电子束、高能射线和强紫外光子的作用等。目前稀土发光材料已广泛用于显示显像、新光源、X 射线增感屏、核物理和核辐射场的探测和记录、医学放射学图像的各种稀土离子吸收了来自紫外光、电子射线灯的辐射能后，可通过 3 种跃迁之一由基态变为相应的激发态，再以非辐射跃迁弛豫到 $4f^n$ 组态的激发态，此能态再向低能态辐射跃迁时便产生稀土荧光。这三种跃迁是：①来自 f^n 组态内能级间的跃迁（f→f）跃迁；②组态间能级的跃迁（f→d）；③配体向稀土离子的电荷跃迁（电荷跃迁）。电荷跃迁和 $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ 跃迁的出现往往与稀土离子电子壳层的填充情况有关。例如，Tb^{3+}，［Xe］$4f^8$，比半充满多了一个电子，不稳定，4f 壳层的电子容易放出一个电子成为稳定的 $4f^7$ 态。所以，$4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ 跃迁的能量较低，基组态的 Tb^{3+} 易激发到 $4f^7 5d^1$ 组态，因此可以见到 5d→4f 的荧光光谱。再如 Eu^{3+}，［Xe］$4f^6$，比半充满少了一个电子，也不稳定，4f 壳层易从配体等接受一个电子成为半充满状态，电荷跃迁的能量较低。从电荷跃迁态衰减到 f 组态的激发态，然后再辐射跃迁回基态或较低的能态便产生了电荷跃迁荧光。

表 16.4-12　几种常见稀土氧化物及其在荧光器件方面的主要应用

稀土氧化物	主要应用范围
Y_2O_3	彩色电视显像管、三基色荧光灯、高压汞灯、投影电视显像管、飞点扫描管
La_2O_3	X 射线增感屏
CeO_2	飞点扫描管、三基色荧光灯
Eu_2O_3	彩色电视显像管、三基色荧光灯、高压汞灯、投影电视显像管、复印荧光灯、X 射线增感屏
Gd_2O_3	X 射线增感屏、高亮度阴极射线显像管
Tb_4O_7	彩色电视显像管、三基色荧光灯、X 射线增感屏、高亮度阴极射线显像管

稀土发光材料作为三基色荧光体起着十分重要的作用，并有力地推动了稀土发光材料的发展。发红光的荧光粉：$Y_2O_3:Eu^{3+}$ 可满足作为发红光荧光粉的所有条件。它的发射峰值位于 613 nm，而所有其他位置的发射光相当弱。它容易被 254 nm 的射线所激发，其量子效率相当高，接近于 100%。发蓝光荧光粉：最大发射波长为 450 nm 的蓝色荧光粉具有最大的光输出，然而，最好的 CRI 值却在最大发射值为 480 nm 处得到。由于三基色灯既要有高的光输出，又要保证良好的显色性，因而，只有最大发射峰满足要求的 Eu^{2+} 激活的荧光粉，它们分别是 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$、$Sr_5(PO_4)_3Cl:Eu^{2+}$ 和 $Sr_2Al_6O_{11}:Eu^{2+}$。它们的量子效率约为 90%。发绿光荧光粉：三基色灯中发绿光的离子是 Tb^{3+}。它的第一允许吸收谱带是 $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d$。由于它所处能量状态太高，因而不能有效地被 254 nm 激发。为了能够有效地吸收 254 nm 辐射，需使用敏化剂。Ce^{3+} 即是一种非常合适的敏化剂。Ce^{3+} 的 4f→5d 跃迁能级要比 Tb^{3+} 的 $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d$ 跃迁能级低一些。$Ce_{0.67}Tb_{0.33}MgAl_{11}O_{19}$、$Ce_{0.45}La_{0.40}Tb_{0.15}PO_4$ 和 $Ce_{0.3}Gd_{0.5}Tb_{0.2}MgB_5O_{10}$ 是几种常用的绿色荧光粉，其可见光的量子效率在 85% 以上。表 16.4-13 归纳了部分公司采用的灯用三基色荧光粉。

表 16.4-13　灯用三基色荧光粉的组成

公司	红粉	绿粉	蓝粉
日立公司	$Y_2O_3:Eu^{3+}$	$Gd_2O_3\cdot 3B_2O_3:Tb^{3+}$	$Sr_{10}(PO_4)_6Cl_2:Eu^{2+}$
东芝公司		$La_2O_3\cdot 0.2SiO_2\cdot 0.9P_2O_5:(Ce^{3+},Tb^{3+})$ $Y_2SiO_5:(Ce^{3+},Tb^{3+})$	$(Sr,Ca,Ba)_{10}(PO_4)_6Cl_2\cdot nB_2O:Eu^{2+}$
菲利普公司		$CeMgAl_{11}O_{19}:Tb^{3+}$	$BaMg_2Al_{16}O_{27}:Eu^{2+}$
松下公司		$CeMgAl_{11}O_{19}:Tb^{3+}$	$BaMg_2Al_{16}O_{27}:Eu^{2+}$
日亚电子化学		$LaPO_4:(Ce^{3+},Tb^{3+})$	$(Sr,Ca)_{10}(PO_4)_6Cl_2:Eu^{2+}$
上海特殊灯泡二厂		$(Ce.Tb)MgAl_{11}O_{19}$	$(Ba,Mg,Eu)_2Al_{14}O_{24}$
长沙灯泡厂		$(Ce.Tb)MgAl_{11}O_{19}$	$(Ba,Mg,Eu)_2Al_{14}O_{24}$

1996 年，日本日亚化学公司开发出了发黄光系列的钇铝石榴石荧光粉配合蓝光发光二极管，实现了白光 LED。白光 LED 及组合光源有许多优点：固体化、体积小、寿命长（上万小时）、抗振、不易破损、启动响应快（ns）、耗电量小和无公害（无汞）等。实现白光 LED 的原理：①蓝色 LED 芯片和可被蓝光有效激发的发黄光荧光粉有机结合组成白光 LED，一部分蓝光被荧光粉吸收，激发荧光粉发射黄光，发射的黄光和剩余的蓝光混合，调控它们的强度比就可得到各种色温的白光；②将红、绿、蓝三基色 LED 组成一个像素，也可得到白光；③像三基色节能灯那样，发紫外光 LED 芯片和可被紫外光有效激发而发射红、绿、蓝三基色荧光体有机结合组成白光 LED。

（2）有机发光材料

有机发光材料可分为小分子有机化合物和聚合物。小分子有机化合物的相对分子质量在 500 ~ 2 000，能够用真空蒸镀成膜。聚合物发光材料又可分为本征型发光材料，通常是导电共轭聚合物或半导体聚合物，可用旋涂的方法成膜；以及掺杂型发光材料，即将无机或有机小分子发光材料掺杂到聚合物基质中。目前，电致发光的有机材料研究较多，而光致发光的有机材料，尤其是本征型发光的聚合物材料较少。作为荧光探针研究生命过程和基本化学与物理过程的变化是有机小分子发光材料的一个最重要用途。

与无机发光材料相比，有机发光材料有许多优越性：①有机材料可以获得在可见光谱范围内的全色发光，特别是无机材料难以获得的蓝光；②可以直接用十几伏甚至几伏的直流低压驱动（电致发光），可以与集成电路直接匹配；③有机电致发光器件的制作工艺简单，可以低成本制成超薄平板显示器件，因此易于产业化。

有机材料主要是芳香族及其共轭体系的染料及聚合物。染料一般溶于水或在其他溶剂中使用。激光出现以后，它又被用来和激光器配合，达到激光调谐（即改变频率）的目的，称为染料激光器，可以在某一波长范围内连续改变激光的波长。最近用 8 - 羟基喹啉铝（Alq_3）等有机分子或聚对苯乙炔（PPV）高分子制成的薄膜场致发光屏，可以在10 V 上下的直流电源驱动时，发出上千，甚至每平方米上万坎德拉的光，而且较容易得到短波长，如蓝光，只是寿命还不够长，需要改进。

1）有机小分子发光材料　杂环化合物和有机染料是最重要的有机小分子荧光化合物。表 16.4-14 列出了几种重要杂环化合物在液体中的荧光。

表 16.4-14　杂环化合物在溶液中的荧光

化合物	荧光/nm
喹啉	385 ~ 490
7 - 羟基香豆素	蓝色
吖啶	425 ~ 454①
甲基吖啶酮	425 ~ 454（最大 433、445）
呫酮	紫外
咔唑	340 ~ 420（最大 347、359、370）
二苯醚	310 ~ 370（最大 316、328、345）
Alloxazine	紫色
2，4 - 二氧四氢喋啶	绿色②
甲基氨基柠康甲酰亚胺	黄色
硫酸奎宁	410 ~ 500③（最大 437）

① 在酸性溶液中为蓝绿色荧光；② 在酸性溶液中为蓝色荧光；③ 在酸性溶液中为蓝白色荧光（400 ~ 675 nm，最大 555、466 nm）。

在染料索引中有 2 000 多种，但在溶液中发荧光的不到 200 种。对染料的外观观察只能看到它们颜色种类和颜色的深浅，不能看到它们的荧光。绝大多数荧光染料，只属于几种类型的染料，如表 16.4-15 所示。它们都是呫系列（荧光素、罗丹明）、吖啶系列以及吩嗪系列（碱性藏红、萘红）的衍生物。这些都是非常重要的荧光物质。

表 16.4-15　水或醇溶液中染料的吸收和荧光谱带

化合物	第一吸收谱带/nm	荧光/nm	
		谱带/nm	颜色
Fluoran	紫外	290 ~ 460（320）	紫，强
荧光素	440 ~ 520（494）	510 ~ 590（515）	黄绿，很强
四溴荧光素	450 ~ 560（517）	520 ~ 600（540）	黄，强
四碘荧光素	460 ~ 556（516）	518 ~ 588（537）	黄，弱
四碘四绿荧光素	（544）	550 ~ 670（500）	橙，很弱
罗丹明 B	480 ~ 600（550）	550 ~ 700（605）	红，强
罗丹明 6G	480 ~ 590（526）	536 ~ 602（555）	黄，强
吖啶红	455 ~ 600	560 ~ 680	橙，中强
焦宁 B	540 ~ 590	560 ~ 650	橙，中强
吖啶	300 ~ 450	400 ~ 480	蓝紫，中强
吖啶黄	紫外，520	475 ~ 640	绿
Euchrysine	紫外，540	505 ~ 670（585）	黄绿，中强
Rheonine A	紫外，510	470 ~ 650	绿，弱
吖啶黄素	紫外，500	485 ~ 660	黄绿，强
萘红	400 ~ 600（524）	550 ~ 700（600）	红，强
藏红	（539）		黄 - 红
老氏紫	480 ~ 630（580）		橙，中强
亚甲蓝	550 ~ 700（658）	650 ~ 700	红，中强

其他许多有机化合物也有荧光，但发射波长多介于紫外与蓝色之间。

柯达公司最早在发红光领域中应用了 DCM 客体发光材料。这是一类具有较高光致发光效率的红色激光染料，但易产生浓度猝灭。引入刚性结构后，推出了一系列 DCM 衍生物，如 DCJT、DCJTB 和 DCJT1。DCM 的分子结构见式（16.4-

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

30)。

$$\text{NC CN} \quad \text{(4-dicyanomethylene-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran)} \qquad (16.4\text{-}30)$$

香豆素类染料荧光效率高，也会发生自身猝灭现象。将一系列香豆素衍生物掺杂到聚乙烯咔唑（PVK）中，采用旋涂法制成单层电致发光器件，发光波长（蓝绿光）在400～505 nm。通过掺杂到空穴传输材料PVK，不仅改善空穴的注入，同时降低荧光素发光体的浓度，避免自身猝灭。喹吖啶酮（quinacridone，QA）是另一类重要的绿色荧光染料，难溶于有机溶剂，在硫酸中有一定溶解性。

红荧烯（rubrene）的发射峰在562 nm，是很好的黄色染料，但掺杂到不同的主体材料中，器件的发光效率和寿命都不同。

最早用作蓝色发光材料的染料为苝（perylene）。*N*－芳香基苯并咪唑类化合物不需当作掺杂的客体，可直接用作发光层。吡唑啉（pyrazoline）类化合物是一类高量子效率的荧光增白剂，属于空穴传输型的发蓝光材料。

2）金属配合物发光材料　金属配合物的性质介于无机和有机之间，既有有机物的高荧光量子效率的优点，又有无机物的稳定性好的特点，因此被认为是最有应用前景的一类发光材料。这类配合物多数是二齿配位的螯合物，结构一般为稳定的五元环或六元环。主要有以下几种：羟基喹啉金属配合物、稀土金属配合物、苯并喹啉金属配合物、邻羟基苯氧氮杂茂金属配合物、Schiff碱类配合物。另外还有多元金属配合物（配体不止一种）、多核金属配合物（金属离子不止一个）以及内部存在桥键的配合物等。上述有机金属配合物通常用作发光材料，部分化合物也可用作电子传输材料，如8－羟基喹啉铝（Alq_3）有机配合物的电致发光包括红、橙、黄、绿、青、蓝、紫等各种颜色。

8－羟基喹啉铝（Alq_3）是最早用于有机电致发光（EL）的金属配合物，也是目前最有效的有机EL材料之一。它在器件中作为发光层发射绿光，谱峰在520 nm左右。在喹啉环上引入甲基、卤素、硝基、氰基等，可提高材料的成膜性和热稳定性，延长器件的寿命，而发光波长一般变化不大。8－羟基喹啉与其他金属如Zn、Mg、Be、Ga等配合也有较好的发光性能，如8－羟基喹啉锌（Znq_2）的发光颜色为黄色，谱峰在568 nm左右，发光亮度在20 V偏压下达到16 200 cd/m^2。8－羟基喹啉铍（Beq_2）的发光颜色与Alq_3相似，谱峰也为520 nm左右；8－羟基喹啉镓（Gaq_3）的发光谱峰在553 nm左右。

稀土Eu、Tb的配合物研究也较多。这类材料具有窄带波长发射（一般10～20 nm）、荧光寿命长（10^{-2}～10^{-6} s）、特征发射等特点。β－二酮与稀土离子配合物存在着从具有高吸收系数的β－二酮配体到Eu^{3+}、Tb^{3+}等的高效能量传递，在一些协同剂作用下使得它们在所有稀土有机配合物中发光效率最高，它们与镧系离子形成稳定的六元环，可直接吸收激发光并有效地传递能量。例如Eu^{3+}与噻吩甲酰三氟丙酮（TTA）在三苯基氧膦的协同作用下形成的配合物与甲基丙烯酸甲酯可以制备一系列发出红色荧光的光致发光材料。而Eu^{3+}与苯甲酰丙酮在邻菲罗啉和丙烯酸的协同作用下形成四元配合物，其配体吸收激发光的能量后，也能有效地传递给中心Eu^{3+}，发出强的Eu^{3+}的特征荧光。稀土配合物Eu（TTA）$_3$（phen）（phen，二氮杂菲），在EL装置中发纯红色光，亮度为137 cd/m^2。

3）有机高分子发光材料　本征发光型高分子发光材料以共轭结构为主。链状共轭聚合物是一维结构，其能带隙数值与可见光能量相当。可溶性聚合物又具有优良的力学性能和良好的成膜性能，因而容易实现大面积显示。电致发光聚合物可分为主链共轭型、共轭主链被阻隔型、侧链型、小分子掺杂聚合物型，如聚对苯乙炔类（PPV）的MEH－PPV、BEH－PPV和BuH－PPV、聚对苯撑类（PPP）。还有以噻吩环为代表的富电杂环类和以吡啶环为代表的缺电杂环类等。

聚对苯乙炔及其衍生物是最早用于电致发光的高聚物，也是目前共轭聚合物电致发光研究的重点。PPV是线型共轭高分子，能带宽约2.2 eV，可形成高质量薄膜，在14 V正向偏压下发黄绿色光（551 nm）。PPV以空穴导电为主，因而不仅可作为发光层材料，还可作为多层结构的载流子传输层。以噻吩为骨架的聚合物容易通过侧链修饰来调节电子能级，导致不同的空间构型。聚（3－烷基噻吩）（P3AT）发红橙光，且随烷基链增长，发光强度增大。聚烷基芴在普通有机溶剂中有极好的溶解性能，且在较低的温度可熔融加工，其能带隙一般大于2.9 eV，作为蓝光二极管材料而很受重视。聚对苯撑（PPP）是另一类发蓝光的共轭聚合物。它比较稳定，能带隙接近3 eV。

掺杂发光型高分子材料是通过将无机或有机小分子发光材料掺杂到聚合物基质中而得到，尤以稀土与聚合物的掺杂最为常见。又可分为物理共混掺杂和化学键合掺杂。把有机小分子稀土配合物通过溶剂溶解或熔融共混的方式掺杂到高分子体系中，一方面可以提高配合物稳定性，另一方面可以改善稀土的荧光性能。例如，把乙酸铕（Eu（OAc）$_3$）或二苯甲酰甲烷配位的铕（Eu（DBM）$_4$）掺杂到聚苯乙烯或聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）中，结果表明Eu^{3+}的荧光强度与Eu^{3+}含量呈线性递增关系。由于Eu^{3+}已被有机配体预先配位饱和，在体系中稀土金属离子间距较大，无法形成簇，不发生同种离子间能量转移，所以不会发生浓度猝灭现象。因为是物理混合，尚存在一定的局限性。如稀土配合物与高分子材料之间的相容性差，易发生相分离，导致强度受损、透明性变差。高浓度掺杂时稀土配合物的均匀分散较为困难。

化学键合掺杂主要有两种途径：一是先配合再聚合，二是先聚合再配合。前者是先合成含稀土单体，然后与其他单体共聚制得稀土配合物共聚高分子。这种方法稀土离子分散均匀、不成簇，不出现浓度猝灭现象，材料的透明性好。例如铽多元配合物与甲基丙烯酸甲酯的共聚产物易溶于普通的有机溶剂，制得的薄膜韧性和热稳定性好。在Tb^{3+}含量小于4%时，其特征荧光发射强度随Tb^{3+}含量的增加而线性增大。将Eu^{3+}－丙烯酸－萘甲酸－邻菲罗啉四元配合物与苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯共聚得到一种发光性能良好的高分子材料。有研究表明，聚丙烯酸－铕－二苯甲酰甲烷（DBM）配合物以及铕－乙酰丙酮－丙烯酸配合物都是良好的发光高分子材料。以稀土离子直接与含配位基（羧基、磺酸基）的聚合物反应，同时加入小分子配体协同参与反应，则可得到另一类化学键合型稀土高分子材料。例如，将苯乙烯－丙烯酸共聚物（PSAA）、甲基丙烯酸甲酯－甲基丙烯酸共聚物（PMMA－MA）、苯乙烯－马来酸共聚物（PS－MA）分别溶于酮，然后加稀土氯化物的醇－酮溶液，混匀后抽掉溶剂制得Sm^{3+}、Dy^{3+}、Eu^{3+}、Er^{3+}不同含量的共聚物稀土盐。除PS－MA外，这些稀土聚合物均出现浓度猝灭。苯乙烯－（4－羧基阿托苯氧基）环三膦腈（CPP）－*N*－异丙基丙烯酰胺水溶性共聚物与Eu^{3+}反应合成稀土高分子配合物，CCP作为配体能有效地将能量转移给Eu^{3+}，提高其发光效率。

3.3　纳米复合发光材料

纳米微粒的量子效应，使许多半导体型纳米颗粒具有强

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

的荧光性质，通过一定方式使纳米颗粒复合到聚合物中，利用聚合物良好的光学透明性，可制备聚合物复合的光学材料和发光材料。例如，将半导体纳米晶体颗粒 CdSe 复合在半导体聚对苯乙炔（PPV）中制备 CdSe/PVP 电致发光二极管，其最低启动电压只有 4 V。尤其令人感兴趣的现象是发光颜色与电压之间的关系。由于两种材料具有不同的介电常数和电流传输机理，二极管在低电压时显示 CdSe 发光颜色（发光颜色随颗粒尺寸大小变化由红变黑），较高电压下二极管显示 PVP 特有的绿光。将 CdSe 纳米颗粒（量子点）复合到聚乙烯基咔唑（PVK）和噁二唑的衍生物［oxadiazole derivative（t－Bu－PBD）］膜上（膜厚 100 nm），在 ITO 和 Al 极之间形成“Sandwich”结构，在室温下就可以观察到电致发光和光致发光现象。

有研究者报道了 AlGaN 纳米颗粒/聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）复合材料的光致发光行为。用 YAG－Nd 激光光源（355 nm）照射，在液氮温度下复合材料于 400～500 nm 区域发出很强的紫蓝光。Cu 掺杂的 ZnS 聚合物复合膜，由于 Cu 掺杂形成发光中心，其光致发光峰（415 nm），相对于纯 ZnS 纳米颗粒（390 nm）多了 25 nm。Cu 的掺杂为电子和空穴的复合提供了一个有效的辐射复合通道，具有较窄带宽的紫色光致荧光现象。由聚合物复合的 ZnS：Cu 纳米微粒的电致发光开启电压小于 4 V，实现了较低的开启电压下聚合物的复合纳米颗粒的电致发光。

以硒化镉纳米颗粒（Q－CdSe）与 PPV 自组装获得了多层膜，并以导电玻璃为阳极、真空蒸镀金属铝为阴极建立电致发光装置。复合自组装膜的电致发光光谱、荧光光谱与 Q－CdSe 的荧光光谱一致，而与 PPV 的荧光光谱有较大差别，证明电致发光来自 Q－CdSe。若以聚烯丙基氯化铵（PAH）代替 PPV，也可得到相似的发光光谱。但其发光临界电压高于 10 V，远远大于 Q－CdSe/PPV 复合自组装膜 4 V 的临界电压。证明共轭聚合物 PPV 的高电导率对电致发光过程有利。

利用 4－巯甲基苯乙烯同时作为配体和共聚单体，将荧光量子点如 CdSe 表面的稳定剂三辛基磷氧化物（TOPO）置换，然后与苯乙烯共聚，可将荧光量子点稳定地分散在聚合物基质中。类似地，采用十八烷基－对－乙烯基苯基二甲基氯化铵（OVDAC）作为表面活性剂，将荧光颜色不同的尺度为 2.8、3.3、3.6 和 4.0 nm 的 CdTe 微粒萃取到苯乙烯溶液中，然后通过自由基聚合得到了透明荧光复合高分子材料。在 CdTe－OVDAC 含量为 0.1%～10%（质量分数）的范围内，没有宏观上的相分离发生，说明二者的相容性非常好。由于一个荧光量子点上可以结合多个 OVSDAC，故所得材料为交联结构，耐有机溶剂如甲苯的性能大为提高。

溶胶－凝胶基质具有高度的透明性、导热性和优良的机械加工性能。通过溶胶－凝胶法将稀土配合物引入到聚乙烯缩丁醛（PVB）/SiO_2 杂化膜中，韧性和透明性都很好。复合材料均发出稀土离子特征的荧光，且寿命要比本体配合物长。TEM 证实了纳米结构、均匀分散、微孔的大小决定了稀土配合物的分散尺寸。微孔起着阻止稀土配合物纳米粒子的团聚的作用，从而解决了稳定性问题。将有机染料掺杂于溶胶－凝胶基质中，能够提高其荧光效率、激发特性和热稳定性。

3.4 光致发光材料的应用

光致发光材料主要用于显示、显像、照明及日常生活中。洗涤增白剂、荧光涂料、荧光化妆品、荧光染料等都使用了荧光材料。一些灯用荧光粉材料都属于磷光材料，可制成高效和高显亮性的荧光灯。

由铝酸盐体系、硅酸盐体系、硫化物体系蓄光型发光材料制成的各种制品，在自然光、荧光灯、白炽灯等多种光源照射一定时间后，可在晚间持续一夜发光，习惯称之为夜光制品。随着应用的扩展，发光制品的品种正日益增多，目前已开发、生产和应用的品种有：发光膜、发光板、发光塑料、发光纤维、发光涂料、发光油墨、发光水性涂料、发光印花浆、发光陶瓷、发光雕塑、发光大理石等。

（1）发光塑料

在塑料中加入蓄光型发光材料经加工就可制成发光塑料。制备发光塑料有两种主要方法。一种是直接将蓄光材料同塑料原料（粉状或粒状）按一定比例混合，再加工成发光塑料制品；另一种方法是先制成发光塑料母料再同树脂混合制成发光塑料制品。

（2）发光纤维

发光纤维是将蓄光材料作为添加剂加入到纤维当中制成的一种功能性纤维。即它除了具有一般纤维的性能特点之外，还具有吸光－蓄光－发光的功能。将蓄光材料以高浓度分散于高分子树脂中经造粒制成纺丝专用发光母料，蓄光材料可以是碱土铝酸盐体系、硅酸盐体系或硫化锌体系。

（3）发光涂料

发光涂料是由发光颜料、有机树脂、有机溶剂、助剂按一定比例通过特殊加工工艺制成。每一种组分决定着发光涂料的特性，其选择标准很重要。所选用的树脂应该有较好的透光性。发光涂料成膜后为半透明，树脂的颜色对其发光亮度有影响。发光颜料为弱碱性物质，选择树脂为中性或弱酸性。选择树脂或清漆的品种：环氧树脂（E440）、聚氨酯树脂（或清漆）、氨基清漆、聚酯树脂（或清漆）、羟基丙烯酸树脂、丙烯酸聚氨酯清漆（双组分）、色泽浅的醇酸清漆、氟树脂等。蓄光型发光材料可以是碱土铝酸盐体系、硅酸盐体系或硫化锌体系。蓄光材料的含量一般控制在 15%～50% 范围内，30% 是较为理想的比例。

（4）发光油墨

在透明油墨中加入一定比例的蓄光材料经加工就制成发光油墨。发光油墨的组成和发光涂料基本相同，也是由有机树脂、蓄光材料、助剂、有机溶剂组成。但对有机树脂、蓄光材料的要求更为严格。如选用中性透明的有机树脂（即油墨），蓄光材料的粒径应控制在 45～65 μm 范围以下，这样才能制出实用的发光油墨。通常依据不同承印物来选择不同类型的透明调油墨，如承印物为金属物质，应选用金属调墨油，承印物为 PVC 材质，可选用 PVC 调墨油。

（5）发光陶瓷

陶瓷是一种非常大众化的产品，广泛应用于人们的日常生活中。发光陶瓷是将具有发光性质的材料引入到陶瓷坯料中，与其他传统材料相结合，经烧制而成的一种功能性陶瓷，也叫夜光陶瓷，荧光陶瓷。它既具有陶瓷的特点，又具有发光储能性能。发光陶瓷的制备方法主要有 3 种：①将发光材料与传统陶瓷骨料混合，直接烧制出整体发光的发光陶瓷制品；②将发光材料的母料在高温条件下直接烧制成发光陶瓷块，新一代的铝酸盐和硅酸盐蓄光型发光材料本身就是一种功能陶瓷；③先制成发光陶瓷釉料，将发光陶瓷釉料施于陶瓷坯体表面，烧制成表面发光的陶瓷制品。其中，第一种方法应用不很方便，第二种方法成本高，第三种方法与传统陶瓷生产工艺相吻合，应用范围最广泛。

（6）发光玻璃

玻璃是熔融、冷却、固化的非晶态（在特定的条件下也可能为晶体）无机物，具有短程有序和长程无序的特点。玻璃具有透明、坚硬、良好的耐腐蚀和电学、光学等一系列特性，能够用多种成形和加工方法制成各种形状和大小的制品；可以通过调整化学组成改变其性质，以适应不同的使用要求。而且制造玻璃的原料十分丰富，价格低廉，获得了极

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

其广泛的应用。

发光玻璃在这里特指具有长余辉发光性能的玻璃材料，它是在稀土荧光玻璃的基础上发展起来的。稀土荧光玻璃是将稀土元素掺杂在玻璃中，并利用稀土离子的光谱性质，由γ射线、X射线、紫外线等高能射线激发，电子从基态跃迁到激发态，然后返回能量较低的能态时，发出荧光，激发停止后，该玻璃余辉持续时间很短。由于某些离子可见区的吸收系数太小，而普通光线的强度不足以使它们产生肉眼可鉴别的荧光，因此这一类玻璃还没有达到实际应用的程度。进入20世纪90年代末，研究人员陆续开发了有实际应用价值的发光玻璃。发光玻璃作为一种新型材料，在建筑、节能、航空、紧急照明、美术工艺等方面有着广泛的用途。

1）发光玻璃的分类及发光原理　发光玻璃按其制备工艺的不同可分为两类：整体发光玻璃和局部发光玻璃。

整体发光玻璃是将配合料在高温下熔制，经微晶化处理形成具有缺陷能级的晶体结构，在可见光、日光、灯光照射后具有长余辉发光的特性。高温熔制的玻璃经微晶化处理后，形成大量的小晶体，这些晶体是具有缺陷能级的晶体结构。发光现象是由于掺杂引起缺陷能级而产生，在激发阶段，微晶玻璃中的晶体缺陷能级捕获空穴或电子；当激发停止后，这些电子或空穴由热运动而缓慢释放，将能量传递到发光中心，从而产生长余辉现象。

局部发光玻璃是将玻璃材料与蓄光型发光材料通过机械方法结合的一种玻璃，发光材料不均匀分布在基质中，可以吸收太阳光或可见光的能量。它的发光源于发光材料的发光。整体玻璃相对来说性能更佳，但工艺复杂；局部发光玻璃工艺简单，与工艺品结合较好，容易实现产业化。

2）发光玻璃的组成及性质　整体发光玻璃根据基础玻璃的组分不同，可分为硅酸盐体系发光玻璃和铝酸盐体系发光玻璃。

制造硅酸盐体系发光玻璃的原料是以二氧化硅、三氧化二硼、炭酸锌或氧化锌为基础玻璃，单独掺入锰（Ⅱ）和钐（Ⅱ）离子。具体组成范围见表16.4-16。

表16.4-16　硅酸盐体系发光玻璃组成范围（摩尔分数）

SiO_2	B_2O_3	$ZnCO_3$ 或 ZnO	Mn（Ⅱ）	Sm（Ⅲ）
10%～20%	15%～25%	55%～65%	0.01%～0.1%	0.01%～0.7%

制造铝酸盐体系发光玻璃的原料为氧化锶、三氧化二铝、三氧化二硼，稀土材料可以为三氧化二铕或三氧化二镝、三氧化二铒、三氧化二钬的任意一种，以二氧化硅或碳酸锂作助熔剂。具体组成范围见表16.4-17。

表16.4-17　铝酸盐体系发光玻璃组成范围（摩尔分数）

SrO	B_2O_3	Al_2O_3	SiO_2 或 Li_2CO_3	$Eu_2O_3+Pr_4O_{11}+Er_2O_3+Dy_2O_3+Ho_2O_3$
44%～55%	20%～29%	20%～29%	0.5%～1%	0.05%～0.15%

局部发光玻璃可分为低温局部发光玻璃和高温局部发光玻璃。

硅硼酸盐玻璃具有高的化学稳定性，高的电阻率和低的热膨胀率，更重要的是，该系列玻璃大多具有比较低的熔融及澄清温度。硅硼酸盐玻璃的这些优点可用于很多领域，如制造交通指示标志、路标、釉料等。因此发光玻璃是以低熔点硅硼酸盐玻璃粉和长余辉发光材料为原料，在一定温度下熔制而成，见表16.4-18。将二氧化硅、硼酸、钾钠盐以及其他添加剂球磨混合均匀，控制一定的烧成条件，制得低熔点硅硼酸盐玻璃粉。

表16.4-18　低熔点玻璃粉的组成范围（质量分数）　%

SiO_2	B_2O_3	Na_2O	SrO	ZrO_2	K_2O	ZnO	CaO	$LiCO_3$
10～60	15～40	5～15	1～10	0.3～1	1～5	1.5～8	2～10	1.0～9

（7）发光大理石

人造大理石是以石英砂或碳酸钙等为骨料（填料），以不饱和树脂为胶黏剂，经铸模、固化成形而制成。在制造人造大理石工艺中加入一定比例的蓄光型发光材料就成为发光大理石。

4　光致变色材料

物质在触及到光或者光被遮断时，其化学结构发生变化，可见部分的吸收光谱发生改变。这种具有可逆或不可逆的显色、消色现象的物质称为光致变色材料。光致变色现象一般人为地分成两类，一类是在光照下，材料由无色或浅色转变成深色，被称为正性光致变色；另一类是在光照下材料的颜色从深色转变成无色或浅色，称为逆光致变色。根据材料的化学结构，光致变色材料有光致变色玻璃（光色玻璃）和光致变色高分子材料。

4.1　光色玻璃

当受到紫外线或日光照射时，玻璃由于在可见光区产生光吸收而自动变色；当光照停止时，玻璃能可逆地自动恢复到初始的透明状态。许多有机物、无机物有光致变色性能。光色玻璃优于其他光色材料之处是因为它可以长时间反复变色而无疲劳（老化）现象，而且机械强度和化学稳定性好，制备简单，可获得稳定的、形状复杂的制品，近年来发展迅速。

光色玻璃大致可以分为三类：掺 Ce^{3+} 或 Eu^{3+} 的高纯度碱硅酸盐玻璃，含卤化银或卤化铊的玻璃及玻璃结构缺陷变成色心的还原硅酸盐玻璃。目前多采用含卤化银的碱铝硼酸盐玻璃，但也有采用含卤化银的硼酸盐玻璃以及磷酸盐玻璃等。

（1）含卤化银的光色玻璃的光致变色原理

光色玻璃的光色特性是许多可变量的函数，这些可变量包括玻璃的基础组分、光敏相的种类和聚集态结构、分相热处理条件以及其他许多因素。

光色玻璃的变色过程和照相过程有一些相似。在照相中，入射光子将底片上的银离子分解成为银原子和卤素，通过显影的化学反应，将卤素从原来的位置扩散出去，这一过程是不可逆的。在光色玻璃中光子也将银离子变为银原子，但卤素并没有从晶体－玻璃的界面上扩散出去，仍存在于银原子附近；当光照去除后，仍旧可以和银原子结合成卤化物。光色玻璃的逆过程可由热能或比使玻璃变色的激活辐射更长的光波提供的活化能来完成。

光吸收峰值位置和玻璃含碱类有关，随着碱金属离子半径的增加吸收带峰值向长波区域移动；不同的卤化银对玻璃的光色特性也有影响，光吸收峰值随着卤素原子序数的增加而向长波区延伸。为了使玻璃具有良好的光色性，即提高对激活辐射的灵敏度和加快色心的破坏速度，在玻璃成分中添

加敏化剂。Cu_2O 是最有效的敏化剂之一。

此外，一般要求在基础玻璃高温熔化时，卤化银有较高溶解度；当温度降低时则使卤化银从玻璃中析出。卤化物敏化的光色玻璃有许多优点，其中最突出的是它们在使用中不易产生疲劳。

(2) 光色玻璃的制作工艺

一般光色玻璃采用熔融法生产。它的基本流程为：基础玻璃（包括变色组成及必要的敏化剂等）配合料→一定的气氛下高温熔炼→毛坯成形→退火→进行变色性能处理（热处理后仅当银颗粒在 10～20 μm 时才有光色效应）→按产品要求进行精加工。

除了用熔融法制造光色玻璃外，还可用离子交换法将含有卤素、铜的 $Na_2O-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ 玻璃浸入 $AgNO_3$ 熔盐，使 Na^+ 与 Ag^+ 交换，Ag^+ 进入玻璃表面层，再经热处理使银与卤素聚集成 AgX 微晶体。

热处理是光色玻璃制造中的重要工序。未经热处理的光色玻璃因其中变色组成颗粒较小（例如银颗粒小于 5 μm），没有光色效应；经热处理后颗粒长大到一定的尺寸范围（例如银颗粒在 10－20 μm）才有光色效应。热处理的温度和时间主要由玻璃的温度-黏度关系决定。玻璃的热处理温度通常在转变点和软化点之间，即高于退火温度 20～100℃。热处理时间在较高温度下只需几分钟，在较低温度下需要几小时，在一般情况下都避免使用过高的温度以防止玻璃变形或者乳浊。变色镜片毛坯一般经过 1～1.5 h 的热处理，然后惯性降温。

(3) 无银的光色玻璃

虽然卤化银光色玻璃有许多优点，但在许多应用场合由于用量大，如高级建筑物的玻璃窗、汽车的挡风玻璃等，需要耗费大量的银而经济上不能承受，因此必须大力开发无银的光色玻璃。在无银的玻璃中加入一些变价的金属氧化物如 Ce、Eu、Mn、W、Mo 等的氧化物，制成的玻璃经过热处理或用紫外线辐照后，玻璃就会具有光色性能。因为热处理（或紫外线辐照）后的玻璃中形成了着色中心。这种着色中心在 77 K 温度下均是稳定的，而在 >60℃时则全部是非稳定的。着色中心形成之后，使得玻璃在可见光波段的光敏性增加，产生了附加吸收。用一价铜离子作为添加剂加入玻璃配合料中，得到卤化铜光色玻璃。这种玻璃未经热处理时，在紫外、可见光波段均是透明的；热处理后，透明度显著下降，并出现乳光，且吸收限向长波方向移动。卤化铜光色玻璃即使在加工时，也会发现吸收与乳光增强现象，这对实际应用是不利的。但其优点是具有比较快的变暗速度和退色速度，而且变暗幅度也大。在无银的、添加变价金属氧化物制成的各种光色玻璃中，以添加 Ce^{3+}、Eu^{3+} 离子的光色玻璃的光敏性最好。

(4) 光色玻璃的应用

由于无机光色材料具有光色可逆变化特征，因此已在眼科学和强光防护方面获得广泛的应用，并且在建筑、汽车、电子和军事等领域具有较大的发展前景。光色玻璃是图像记录、全息照相的合适材料；若黑板上书写用光调谐笔，所写的东西在一定时间后自然消失，则可以不用粉笔，不擦黑板；当光色互变性足够快时，可用于光阀、相机镜头、紫外线剂量计等；在热带地区，光色玻璃可作为汽车保护玻璃及建筑物的自动调光玻璃；光色玻璃制成的光学纤维面板也可以用于计算技术和显示技术。随着光色玻璃新品种的不断开发，光色玻璃在计算机、电子、生物医学以及汽车工业等领域的应用也越来越多。

1）眼科学和强光防护用光色材料　眼科学和强光防护用光色玻璃以传统的 AgX 光色玻璃为主，已经获得了广泛的应用。它的突出特点是：光色变化幅度大，变暗度可达 50%～60%；耐疲劳，在经历数十万次反复变色后无明显疲劳现象。有研究者制备了新型的在波长小于 400 nm 时快速截止的光色玻璃材料，使其成为防护紫外线太阳眼镜的材料。由于对于强光的突然变化，AgX 光色玻璃反应较慢，因而研究快速响应的光色材料具有较大的实际意义。

2）汽车用光色玻璃　汽车玻璃应用光色玻璃材料一直是人们追求的目标，因为光色玻璃可有效地阻止紫外线对人体及其他物品的照射，又可以保温节能。由于传统的 AgX 玻璃存在两个缺点，一是价格昂贵，制成大面积平板玻璃比较困难，且易形成色差；二是退色速度较慢，汽车突然进入黑暗地带会使司机前面光线昏暗，发生危险。因而汽车用光色玻璃一直没有真正开发出来。现在研究的主要方向如下。一是应用传统的光色玻璃材料作汽车尾部和侧面的挡风玻璃；汽车前部的挡风玻璃用普通汽车玻璃，既可阻止大部分的紫外线辐照，又可节能，但缺点是司机及前排位置仍受紫外线的辐射。在此基础上，有人提出汽车前部的挡风玻璃可以采用下述方式来解决：汽车前部的挡风玻璃用传统的光色玻璃，但在司机的视线方向镶嵌普通的汽车玻璃，从而使司机受辐射面积大为减少。这要求光色玻璃和镶嵌的传统汽车玻璃要有相近的热膨胀系数。二是采用薄膜工艺，即在传统的汽车玻璃上贴上或夹上一层光色薄膜。报道的薄膜材料是在两层透明聚合物中再加一层光色层制成的，此薄膜置于汽车挡风玻璃之中。

3）建筑用光色玻璃　在建筑物上装饰光色玻璃将大大提高建筑质量，向人们提供更为舒适的居住环境。与普通玻璃相比，光色玻璃具有以下优点：一是能自动调节居室的亮度，为人们提供一个舒适的视觉环境；二是能防止大量紫外线长时间照射，避免损伤室内家具和装潢，延长使用寿命；三是能保温节能，可阻止大量的热量流入室内；四是能有效地防止光污染，既能阻止外部建筑物反射的紫外线进入室内，又不会像贴膜玻璃一样形成强烈刺眼的镜面反射光线，是一种环境节能材料。目前存在的问题主要是光色玻璃的昂贵价格限制了它在建筑业中的发展。国内外不少学者竞相研究无银的光色玻璃，希望能代替传统含银的光色玻璃，从而降低成本。主要方法一是研究含铜的光色玻璃，二是研究稀土激活的光色玻璃。

4）生物医用光色玻璃　生物医用光色玻璃材料是近年来开发的一种新型医用材料，主要用于骨质和牙齿的填充。有人用光色玻璃或光色微晶玻璃材料和有机黏结剂混合制成牙齿填充材料并获得了成功，其玻璃组分为含有 Ba、Al 的硅酸盐光色玻璃。此材料在无光照时和牙齿具有相同的颜色，在光照下明显变暗，除去光照时又能恢复其原颜色。因此在填充牙齿时或更换牙齿填充材料时，填充材料经光照后可与牙齿明显区分开来，从而有利于更换填充材料而不伤害牙齿本身。

5）可擦写光色存储材料　光色材料在光的辐照下具有反复变色的特性，所以一直被认为是最有前途的存储材料。AgX 光色玻璃具有反复变色耐疲劳等优良的光色性质，它一出现就引起了材料学者和光学专家的注意。但 AgX 光色玻璃光响应速度较慢，长时间来一直没有研究出作为光色存储材料的 AgX 光色玻璃。有研究者探讨了含卤化铜和卤化镉的碱硼铝硅酸盐玻璃作为记录材料的可能性，其基础玻璃组成为 60% SiO_2、20% B_2O_3、7% Al_2O_3 和 13% Na_2O，光敏剂为 Na、Cd 和 Cu 的卤化物。也有人用离子交换法制出光色存储无机材料，其离子交换层具有记录高密度数据的能力且又有优良的输入输出特性。

4.2　光致变色有机材料

由于有机物质在结构上的千差万别，因而光致变色机理

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

也多有不同。宏观上可分为光化学过程变色和光物理过程变色两种。光化学过程变色较为复杂，可分为互变异构、顺反异构、开环闭环反应、生成离子、解离成自由基或者氧化还原反应等。以侧链带偶氮苯的光致变色高分子为例，这是典型的顺反异构变色机理。在光作用下，偶氮苯从稳定的反式转变为不稳定的顺式，并伴随着颜色的转变。光物理过程的变色通常是有机物质吸光而激发生成分子激发态，主要是形成激发三线态，而某些处于激发三线态的物质允许进行三线态－三线态的跃迁，此时伴随有特征的吸收光谱变化而导致光致变色。

对于有机物而言，根据消色过程，可分为T类型和P类型。T类型的化合物A吸收一定波长的光后发生光致变色，产生有色体B；而B的热反应活化能较低，在一定温度下可恢复到A，成为无色体。P类型与T类型的不同之处，在于消色过程仍是光化学过程，而不是热过程：

$$A \underset{热}{\overset{h\nu}{\rightleftharpoons}} B \quad T类型$$

$$A \underset{h\nu'}{\overset{h\nu}{\rightleftharpoons}} B \quad P类型$$

光致变色高分子的制备途径有两种，一种是把光致变色材料与聚合物共混，使共混后的聚合物具有光致变色功能；另一种是通过共聚或者接枝反应以共价键将光致变色结构单元连接在聚合物的主链或者侧链上，这种材料就称为真正意义上的光致变色功能聚合物。

(1) 键合型光致变色高分子材料

1) 含甲亚胺结构型　在高分子主链上含有邻羟基苯甲亚胺基团的聚合物具有光致变色功能，其结构单元如式(16.4-31)所示：

(16.4-31)

其光致变色机理如式(16.4-32)所示。在光照射下甲亚胺基邻位羟基上的氢分子内迁移，使得原来的顺式烯醇转化为反式酮，从而导致吸收光谱的变化。

(16.4-32)

需要指出的是在相对分子质量不大的聚甲亚胺光致变色不明显，因为顺式烯醇和反式酮的共轭体系不大，两者的吸收光谱没有较大的差别。因此，通常要先制得邻羟基苯甲亚胺的不饱和衍生物，再与苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯等共聚才能得到光致变色高分子。

2) 含硫卡巴腙结构型　这类光致变色高分子最为典型的是由对(甲基丙烯酰胺基)苯基汞二硫腙络合物与苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯和丙烯酰胺等共聚而制得的光致变色高分子。式(16.4-33)是其中一种，其共聚物膜经日光照射由橘红色变为暗棕色或紫色。

(16.4-33)

3) 偶氮苯型　这类高分子的光致变色性能是由偶氮苯的顺反异构引起的，在光的作用下，偶氮苯从反式转为顺式，顺式是不稳定的，在暗条件下，恢复到稳定的反式，如式(16.4-34)所示。含偶氮苯基元的高分子可用于光电子器件、记录存储介质和全息照相等领域。其合成方法有四种。一是把乙烯基的偶氮化合物与其他烯类单体共聚；二是通过高分子与含重氮(或偶氮)化合物的反应；三是通过采用偶氮二苯甲酸与其他的二元胺或二元羧酸进行缩聚而把偶氮苯结构引入到高分子主链中；四是把偶氮苯结构引入到聚肽的侧链中。例如，在二环已基碳二亚胺(DCC)强脱水剂存在下，高分子量的聚谷氨酸与氨基偶氮苯反应便可得到式(16.4-34)所示的光致变色高分子。

(16.4-34)

4) 聚联吡啶(紫罗精)型　这是一类具有式(16.4-35)结构的化合物。在光照射下通过氧化-还原反应而变色。当式中的R是$[(CH_2)_4O]_m$，X为氯离子时，是一种含聚四氢呋喃链段的聚联吡啶弹性体，在光照下由无色转变为绿色。

R为烷基、烷氧基等；X为卤素　(16.4-35)

一些水溶性高分子，如：聚乙烯基吡咯烷酮、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇和明胶等对聚紫罗精光致变色的影响也进行了研究。在聚乙烯基吡咯烷酮水溶性介质中，聚丁基紫罗精溴化物的光致变色及退色的速率是最快的。

5) 含茚二酮结构型　2－取代－1，3－茚二酮在光照下几乎100%地异构化为亚烷基苯并呋喃酮，见式(16.4-36)。

(16.4-36)

鉴于这类化合物有如此优良的光致异构化性能，因而设法把它引入到高分子的侧链上去：

(16.4-37)

把这种化合物与人们熟知的聚醋酸乙烯酯反应，经酯交换作用制得了含茚二酮结构单元的光致变色高分子。但结果不太理想，需在玻璃化温度以上和较长时间的照射下才显现光致变色现象。

6）含噻嗪结构型　噻嗪是含硫、氮原子的杂环化合物，在光致变色高分子中，用得最多的是其衍生物劳氏紫（Lauth's violet）。这类高分子的变色机理被认为是氧化还原反应的结果，其氧化态是有色的，还原态是无色的。制备方法主要是通过 *N*－羟甲基丙烯酰胺与丙烯酰胺的共聚物物和噻嗪衍生物进行反应，见式（16.4-38）。该聚合物薄膜的光致变色现象随着体系中存在电子给体（还原性物质）、易吸水性物质及环境湿含量而变得更为显著。因此，为了促进其可逆变色速度可加入醋酸亚铁及吸水性物质如聚乙烯醇、纤维素、木瓜蛋白酶、脲酶和葡萄糖氧化酶等。

$R_1,R_2,R_3 = H或CH_3$　(16.4-38)

7）含螺结构型　螺苯并吡喃、螺噁嗪等具有光致变色功能，其光致变色反应如式（16.4-39）所示。

紫外光 / 可见光

(16.4-39)

它的光致变色原理是在紫外光作用下，噁嗪环上的 C—O 键断裂，转变成式（16.4-39）中的结构，使整个分子接近共平面的状态，共轭体系延长，吸收光谱因而向长波方向移动，遂变为有色。

有关含螺苯并吡喃光致变色高分子的报道最多，有若干种合成方法。一是先合成含不饱和双键的苯并吡喃衍生物，式（16.4-40）所示就是一种。然后与其他通用的单体如甲基丙烯酸甲酯共聚，便可得到光致变色高分子。二是把含有不饱和双键的具有光致变色特性的螺化合物与含活泼硅氢键的聚硅氧烷反应而引入到有机硅高分子的侧链上。三是通过大分子的化学反应把螺苯并吡喃接到聚肽的链上。四是通过带两个羟甲基的螺苯并吡喃衍生物和过量的苯二甲酰氯反应，然后再与双酚 A 反应而把螺结构引入到高分子主链中。

(16.4-40)

（2）物理掺杂型光致变色高分子材料

物理掺杂法是把光致变色化合物通过共混的方法掺杂到作为基材的高分子化合物中。

用光致变色螺噁嗪和螺吡喃染料对聚合物掺杂，可以制造进行实时手书记录的材料。研究发现，短暂的手书反应强烈依赖于光学记录构像和记录光线的强度。例如，对于掺杂螺噁嗪的聚合物，得到最佳衍射效率的曝光敏感点在 250 J/cm^2 处，而对于掺杂螺吡喃的聚合物，其敏感点在 650 J/cm^2 处，两者差异非常大。对于手书光栅的调节可以按 200 行/mm的速度进行，可由不连贯的紫外线辐射的分离激发来调节。调节后的光栅可以保持相当长的时间，也可用专门技术很快擦去。

另一种新型光致变色特性的高分子材料用于制造光学数据存储介质，掺杂用的光致变色材料是二芳基烯的衍生物。这种光致变色颜料与高分子构成的介质的读出稳定性高达 100 万次以上，其写/擦过程可以重复 3 000 次以上。

将苯氧基丁基醌类光致变色化合物如 6－（*N*－烯丙氨基－12－苯氧基）－5，11－并四苯醌、6－（*N*－乙烯基羰酰氧基丙氨基－12－苯氧基）－5，11－并四苯醌和 6，4－羟甲基苯氧基－5，12－并四苯醌等，加入聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯或聚硅氧烷中，也可得到光致变色高分子材料。它克服了由于醌组分的出现而带来的严重的合成难题。在不影响聚合物光致变色性能的前提下，可以达到每个聚合物单元含 1 个光致变色单元。

利用掺杂有光致变色化合物的聚合物，在光线射入时，折射率会发生变化，由此可以制造成像光学开关设备。所用的光致变色化合物包括 1，2－二（2－甲基苯硫基）全氟代环戊烯与 1，2－二氰基－1，2－二（2，4，5－三甲基－3－噻蒽基）乙烯。用氦－镉激光（波长 325 nm）辐射，则会引起逆向反应。含有这两种化合物的聚合物薄膜，光致变色体的每一个成像异构变化，其折射率的改变可高达 0.000 5，为制造成像光学开关设备提供了基础。

（3）有机－无机复合光色材料

有机－无机复合光色材料集中了有机光色材料和无机光色材料的众多优点，应用功能大为增强。目前研究较为普遍的是有机无机复合光色薄膜，多采用溶胶－凝胶法制备。有研究者在正硅酸乙酯（TEOS）中加入可溶性的 $AgNO_3$、CuCl、CuBr 等制成了粒径在 70～110 nm 的卤化银微晶，此微晶在常温下也能表现出良好的光色特性。目前，智能窗特别是光电色智能窗具备了光色材料和电色材料的双重优点：既可随辐照光的变化发生颜色变化，又能用电流控制其颜色变化；两种变化互不干扰，既可单独发生光色变化或电色变化，又可同时发生光电色变化。由于电色反应较快，光色反应较慢，因而两者可互相补充。

采用有机光致变色体制备有机－无机复合光色材料中，研究最广泛的是螺吡喃类，因为它在介质中对周围环境的反应非常灵敏且变色速度较快。但是，将螺吡喃掺杂到 TEOS 衍生的 SiO_2 基质中时，随溶胶－凝胶过程的进行，其变色行为由正性光致变色转变为逆光致变色。由于纯 SiO_2 基质的刚性阻碍了变色分子的运动，光致变色行为停留在最后的凝胶阶段，不再具有变色行为。在上述体系中引入有机基团，如乙基三乙氧基硅烷和聚二甲基硅氧烷（PDMS），则可减少基质的刚性，进而改善光致变色性能。采用甲基三甲氧

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

基硅烷和缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷（KH－560）为前驱体，用全氟硅烷三乙氧基硅烷和1－甲基咪唑为添加剂，能使螺噁嗪的抗疲劳性能显著提高。

(4) 光致变色液晶高分子材料

将光致变色与液晶性能相结合，则可得到一类新的光致变色液晶高分子材料。光致变色液晶高分子在信息存储方面具有独特性质。根据制备方法，光致变色液晶也可分为掺杂型与化学键合型。

掺杂型光致变色液晶高分子可以通过将光致变色有机分子与液晶小分子同时掺入普通高分子材料（如PMMA、PS、PVA等）内获得，也可以通过将光致变色有机分子掺入液晶高分子内获得。

有研究者对BMAz/R0571/PVA掺杂型光致变色液晶高分子的信息存储性能进行了研究，得到了分辨率较高（6 μm）、存储时间长的纪录结果。BMAz与液晶高分子PAPBn及PACBn形成的掺杂型光致变色液晶高分子所记录信息的热稳定性很好，而且可以实现信息的非破坏读出；其结构见式(16.4-41)。在同一种液晶高分子内，偶氮分子体积愈大，光异构化对液晶相的扰动就愈大，而纪录时响应时间也相应增加。掺杂型光致变色液晶高分子中光致变色化合物的掺杂量不能太高，否则会产生相分离。

R—C₆H₄—C₆H₄—CN (R0571)　　n-C_4H_9—C₆H₄—N=N—C₆H₄—OCH_3 (BMAz)

R=C_5H_{11}, C_7H_{15}, C_8H_{17}, C_5H_{11}—C₆H₄—

$\text{+}CH_2-CH\text{+}_n$, $C=O$, $O-(CH_2)_x-O$—C₆H₄—COO—C₆H₄—OCH_3 (PAPBn)

$\text{+}CH_2-C(CH_3)\text{+}_n$, $C=O$, $O-(CH_2)_n-O$—C₆H₄—C₆H₄—CN (PACBn)　　(16.4-41)

按主链结构，键合型光致变色液晶高分子主要分为聚丙烯酸酯型、聚酯型和聚硅氧烷型。聚丙烯酸酯型研究最多，主要通过含丙烯酸酯型双键的染料单体和介晶单体的均聚或共聚制得。聚酯型则是将染料基团和介晶基团通过缩聚的方式引入到高分子的主链或侧链，或同时在主链和侧链上。聚硅氧烷型主要通过金属络合物催化含氢聚硅氧烷与乙烯基取代的介晶单体和光致变色染料单体的加成反应而得到。键合型的单体和聚合物结构十分丰富，性能也进行了较为详细的研究。

(5) 光致变色有机材料的主要应用

迄今为止，光致变色高分子的应用开发工作尚处在起步阶段，但其应用前景十分诱人。例如，可作为窗玻璃或窗帘的涂层，从而调节室内光线；可作为护目镜从而防止阳光、激光以及电焊闪光等的伤害；在军事上，可作为伪装隐蔽色或密写信息材料；还可作为高密度信息存储的可逆存储介质等。光致变色高分子适于制造光致变色器件，因此在图像显示、光信息存储元件、可变化密度的滤光、摄影模板、光控开关等方面有重要应用价值；特别地，由于三维可擦拭重写材料的出现，使得光致变色高分子成为功能高分子研究的一个前沿领域。作为信息存储材料，室温下光致变色过程的热退色速率常数（即指热退色一般所需的时间）是应用中的一个重要参数。

目前研究得最广泛的光学记录介质是碲、锗及其合金材料。但无机材料碲等有很大的缺点，除了强烈的吸收反射各种波长的光以外，长时间受光照射易产生鳞片状的皲裂，并需真空蒸镀的方法成形，制作成本较高。从20世纪80年代以来大量的研究工作开始转向有机光存储材料，这是因为有机光存储材料吸收带窄而且吸光度低，柔顺性好，可用转涂法涂布，成本较低，记录痕迹小，清晰度高；空气或湿气不易使其降解；光学和热变形性质可以通过改变有机分子的结构来进行调整，并且来源广泛，毒性较小。

有机光存储材料按存储介质的最大吸收波长，即按所用激光器所发射光的波长可将它们分为三类。第一类是最大吸收波长小于500 nm的短波长光存储记录介质，对氩离子激光器（488 nm）敏感。对更短波长敏感的介质可用倍频二极管激光器记录读出。这些染料有偶氮染料、醌染料、荧光素、二乙氧基硫啶；第二类是用氦－氖激光源的光存储记录介质（688 nm），如金属酞菁、萘醌、三苯甲烷等。第三类是对二极管激光器敏感的记录介质，如酞菁类配合物、菁类染料、俘精酸酐等。当今发展最为活跃的是第三类存储材料。最近二十年来报道了一系列适用于EDRAW光盘的有机光致变色存储材料，从结构上大致可划分为五类，即俘精酸酐型；吲哚啉螺噻喃、螺吡喃、螺噁嗪型；偶氮染料型；二芳基乙烯衍生物以及醌类染料。

可擦写光盘作为新一代存储技术已经在以无机介质为基础的磁光型和相变型材料上取得突破而获得实用化。但进一步发展高密度、大容量、低价位的光子存储介质依然是人们追求的目标。其中探索用有机光致变色化合物作为擦写信息材料一直格外引人注目。因为光致变色材料是以光子方式记录信息，一旦实用化，它将实现人们所期待的光存储高速度、大容量的特征。作为理想的光子存储介质，光致变色化合物必须具备以下性能：①热稳定性好；②耐疲劳；③对半导体激光灵敏；④响应速度快；⑤读出过程无损坏；⑥在固相介质中能保持光致变色性能。

光致变色存储材料利用光活性有机化合物均匀分布在高聚物薄膜中，所呈现的光致异构化可逆反应来实现信息的记录和擦除。高聚物PMMA、PC、PS等为常用的光致变色基质材料。光活性有机化合物种类繁多，异构化反应形式各不相同。以俘精酸酐类化合物为例，将这类化合物均匀分散在PMMA或PC中制成感光胶片，用365 nm的紫外光照射，样品从淡黄色变为蓝色，即光呈色反应。呈色反应速率很快，例如用能量为8 mJ的激光作闪光光解实验，在不到1 ns的时间内就发生反应。这类化合物发生光呈色反应的最大吸收波长在600～650 nm之间。已发生呈色反应的样品再用100 W的白炽灯照射，则样品又从蓝色变为黄色，即光消色反应。光致变色材料就是利用这种双稳态来区别介质的写入状态和擦除状态的。例如，螺吡喃的单重态和三重态都有光活性反应，它在光未作用前具有闭环结构，呈浅黄色。在紫外光作用下，由闭环变成开环，呈深蓝色或深紫色、紫红色。可以用1.0 μm或630 nm波长的激光使它消色。

近年来，国内外正在开发一种M－TCNQ光致变色薄膜材料，这是金属与特种有机分子结合的双稳态材料，具有电荷转移性光致异构化反应。其特点是光频响应范围很宽，写入的阈值功率几乎与可见光、近红外光的波长无关，适应性

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

很强。

以光致变色分子作为光记录介质最大的问题是热稳定性差，其次是耐疲劳不够。在当前所研究的众多光致变色化合物中，二芳杂环基乙烯类化合物由于它们具有热不可逆（开环/闭环异构体甚至在100℃稳定）、抗疲劳性好（开环/闭环循环$>10^4$）、很快的响应速度（约1 ps），被认为是最有可能开发为新一代光子存储介质的一类光致变色化合物。杂环及取代的二芳基乙烯具有一个共轭六电子的己三烯母体结构，它的光致变色是基于环合反应。以2，5－二甲基－3－噻吩基六氟环戊烯为例，其光致变色反应如式（16.4-42）所示。

（16.4-42）

编写：高长有（浙江大学）

第5章　智能复合材料

智能材料与结构的概念由美国和日本科学家在20世纪80年代末期提出，经过近十年的概念演化与基本材料结构研究，在20世纪90年代后期逐渐开始了针对军事装备的应用开发，在航空、航天领域具有代表性的是NASA Aircraft Morphing计划、DARPA/AFRL/NASA智能翼（smart wing）计划和Boeing公司的SPICES与SAMPSON计划等，其主要内容是利用智能结构与系统的新技术改进传统结构，达到降低操作费用，获得更大的气动力效率，提高未来飞行器的安全性与可靠性。

智能复合材料结构是利用智能材料与结构技术对复合材料的改进，其研究内容同智能材料与结构技术既有交叉又有区别，智能材料与结构技术是智能复合材料结构的技术支撑，而智能复合材料结构是智能材料与结构技术向工程应用发展的最佳途径之一（图16.5-1)。智能复合材料结构是一门多学科交叉形成的新兴学科。它是多种学科同复合材料相融合的产物，包括材料学、力学、机械学、电子学、光学、化学、信息论、控制论、仿生学等等。它的应用前景非常广泛，涉及到航空航天、土木工程、船舶舰艇、武器装备、海洋平台、交通运输、医疗体育等许多行业。

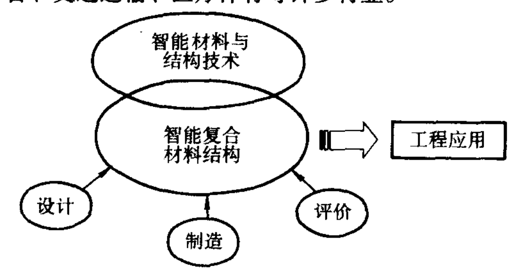


图16.5-1　智能复合材料与结构

1　智能复合材料结构的基本概念

1.1　智能复合材料结构的定义

一般来说，智能复合材料结构是以传统的复合材料结构为基体，通过复合或附加一系列智能化元件，如传感器、驱动器与控制器等，而形成的新型复合材料结构，它不仅具有承受载荷的结构功能，而且也具备自感知、自适应、自修复等这些只有生命体才具有的能力，这样的复合材料结构，可以称之为智能复合材料结构。如果与人类比，基体结构可以对应于骨骼，起承受载荷的作用、传感器可以对应于人的神经末梢，起感知作用、驱动器可以对应于肌肉，起驱动作用、而控制器可以对于大脑，起到收集、处理信息并反馈控制的作用。

1.2　智能复合材料结构的特点

智能复合材料结构的构想来源于仿生，其核心思想在于多种功能的集成与协调作用。其主要特点为：①智能材料的应用，即把具有感知与驱动属性的材料进行多功能复合材料及仿生设计，直接成为传感器与驱动器；②结构集成，即把传感器、驱动器及控制器，集成在结构之中，因而更接近生物体结构；③高度分布的传感及驱动信息，特别是智能控制的发展，为将力学意义上“死”的结构，转变为具有某些智能功能或生命特征的“活”的结构创造了条件。

智能复合材料结构的内涵非常丰富，涉及的材料从无机到有机，结构层次从宏观到微观，它模糊了材料与结构之间的界限。它的重要性体现在两个方面：①与材料科学、信息科学、仿生学和生命科学等诸多前沿科学及高技术密切相差；②有可能把目前采用的结构离线、静态、被动检测，转变成为在线、动态、实时监测与主动/半主动/复合控制，并引发结构设计、制造、维护和控制等观念的革新。

智能复合材料结构作为一门新兴起的学科交叉的综合科学，它的学科多难度大，研究内容既相对独立又联系紧密，体现为一个有机的整体。如果仅从某个方面去研究，将难以发现其中特有的科学技术问题。因此，首先必须从它的概念、传感元件、驱动元件、信息处理和控制方法等方面进行全面、深入和系统的研究。其次是基础研究和应用研究、理论研究和实验研究紧密结合，在开拓理论研究新领域的同时，新的实验技术、装置和制备加工技术必须协调发展，配套研制。

智能复合材料结构的设计特点是材料设计、结构设计和功能设计的一体化，设计和制造密不可分。在研究中可以从实际结构件中抽象出典型的模块件，如杆、梁、板、壳等。根据模块件的用途，在其中集成传感/驱动元件、控制系统，通过规范化接口，将它们组成智能结构。智能复合材料结构不仅指硬件，还包括设计软件系统：基体/传感/驱动/控制元件设计与选择、集成方式软件、智能性运行软件、制造工艺软件、结构智能性综合评价软件等。

1.3　智能复合材料结构产生和发展的原因

1）复合材料本身的发展及特点　近年来，先进复合材料的应用日益广泛。目前已出现了全复合材料的飞机和直升机。在大型民用客机上，复合材料也得到了大量应用，具有典型代表的有A-380与波音-7E7。另外在汽车工业、运动器械、自行车中，先进复合材料也发挥了重要作用。而复合材料在损伤及力学特性方面较为复杂，目前还没有可以有效地进行大面积在线检测的方法。另外复合材料的制作工艺特点很适合将主动元件与之组合，可以期望将带有传感器、驱动器、处理器及连接网络的层片植入其中，从而实现材料的智能化。

2）对材料特性的全面研究与利用　对某种材料的全面描述，应当包括材料的化学，力学、光学、电磁学、热学等物理特性。传统的研究仅侧重于材料的主要特性，比如对于结构材料，人们所感的只有它的力学特性，对于电子材料则只关心它的电学特性。对材料特性的全面研究，使得的材料的功能由单一趋向多样，比如能够实现机电、光电等多种不同物理量的转换等，这为智能复合材料结构实现感知和动作提供了多种途径。

3）现代电子技术和人工智能的飞速发展为复合材料的智能化创造了条件。与“智能”有关的感知、决策与响应的核心最终都归结于信息处理和人工智能。随着超大规模集成电路制造技术的发展，从数字信号处理芯片到神经网络芯片，越来越高的集成技术使信息处理和人工智能器件直接集成在智能复合材料结构中成为可能。

总的来说，由复合材料、传感器、驱动器、控制器组成的智能复合材料结构，它的用途不仅在于完成设计者事先拟定的功能，而且还能对未知情况作适应反应，对环境具有自适应性。正是因为智能复合材料结构所应实现的这些功能，毫无疑问它的发展将大大促进复合材料的进一步广泛

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

应用。

1.4　智能复合材料结构的关键共性技术

1）新型传感技术　传感技术是实现智能复合材料结构实时、在线和动态监测的基础。因此，需要对相关元件的力学、光学、电学等耦合效应进行深入的分析，探索新型组合式传感元件新原理，研究新型光纤、压电传感原理与技术，高性能、多用途表面声波传感器，分布式及准分布式传感、传感器网络及多传感器利用原理与方法，建立应变/温度复合材料传感原理与技术、新型加速度、速度、位移、变形、裂纹、损伤传感技术，传感元件的配置优化，以达到优化传感元件和传感网络综合性能的目的。

2）新型驱动技术　驱动技术（包括驱动器结构形式、激励和控制方式等）是智能复合材料结构实现形状或力学性能自适应变化的核心问题，也是困扰结构自适应的一个“瓶颈”。需要重点研究的是复合材料式和混杂式驱动系统、微型驱动装置，驱动器驱动力/行程/程度关系与功率/能量的要求、驱动系统的建模与优化，驱动系统的激励和控制，电/磁流变驱动器，压电驱动器、形状记忆合金驱动器、电/磁致伸缩驱动器等。

3）信息处理与传输　先进的信号测试和信息分析技术是实现结构自诊断的关键，它对传感网络布置、损伤等信息最佳判据的提取至关重要。信息处理与传输的主要问题是：用于结构健康监测的小波分析理念及方法，经验模态分析同hilbert 变换相结合的信号分析理论及在结构自诊断和自适应中的应用方法，与结构健康相关最佳特征参数和判据的提取方法，信号分析与快速算法，在线监测准确性和可靠性评估方法，以及数据融合、光纤传输、无线传输以及利用互联网实现远程监测等。

4）结构建模与仿真　建立更加接近真实条件的强非线性（物理非线性和几何非线性）、多场耦合（力、热、电、磁、声、光等）的各种变分原理及相应的数值分析方法，建立传感方程、驱动方程和智能结构系统的运动方程，研究结构集成器件与材料本体间的相互作用与耦合机理及宏细观力学性质。

5）控制方法　针对分布式、非线性、强耦合、多变量、随机性及时变性复杂机械结构系统，利用主动/半主动/被动/复合控制各自的优点，建立智能结构控制的数学模型。非线性系统中控制与结构相互作用、系统辨识与状态估计。分布控制网络系统设计、结构控制的决策融合及多阶模态时频域控制方法研究。特别是仿人智能控制理论中，分层逆阶控制信息处理及决策机构，在线特征辨识及特征记忆，开闭环结构的多模态控制，启发式和直觉式推理逻辑的灵活应用，分布局部控制与中央全局控制，控制系统稳定性，系统评价等基础理论问题，以及控制器设计问题。

6）系统集成　智能复合材料结构具有与传统机械结构不同的性能特点，需要研究在多参数（如力、温度和电/磁场等）的影响下，系统综合性能（如力学性能、功能特性）的表征、模拟与优化方法，功能元件与结构材料之间的复合材料方法和综合评估理论，结构自诊断自适应系统集成技术，功能元器件的多功能化、集成化、标准化、模块化和微型化等。

2　智能复合材料及其结构的设计、制备与分析方法

2.1　智能复合材料结构的基本组成

智能复合材料结构是由复合材料主体材料、传感器、驱动器及控制器组成。在智能复合材料中，主体复合材料的作用与一般的复合材料相同，主要承受载荷，可以类比于人的骨骼；通过植入或粘贴与表面的方式呈网络式分布于整个结构的传感器系统类似于人的神经系统，起到感知外界环境与自身响应变化的作用，为结构对自身健康状况诊断与评价以及自适应控制与自修复提供信息，可用于这一目的的传感器主要有光纤传感器、压电传感器、电阻传感器等。驱动器系统可以使智能复合材料结构具备自适应能力，对环境及自身状况变化进行主动响应，通过改变形状、阻尼、刚度、温度、位置、固有频率、速度、电场、磁场及力场分布等手段提高结构对环境的适应性，改善结构效率与安全状况，常见智能化驱动元件主要有形状记忆合金、压电材料、电/磁致伸缩材料、电/磁流变体等。在智能复合材料结构中，控制器也是一个重要组成部分，它所起的作用相当于生物体的大脑。目前超大规模集成电路制造技术，使得在很小的面积内能够集成具有强大处理功能的电路，不久的将来可将微处理控制器直接集成在复合材料中。另外在软件方面，可采用具有并行、高速、容错等特点的人工神经网络、多传感器信息融合技术及多种自适应快速算法实现软件控制器，应用于智能复合材料结构。

2.2　智能复合材料结构的工作原理

智能复合材料结构是按以下原理工作的：首先主体复合材料仍发挥自身的作用，如承受载荷等。在此基础上，由智能复合材料结构中的传感器感受有关材料、结构以及环境的精确信息，如由于内部损伤所带来的结构应变分布的变化、有可能给材料带来损伤的结构振动、所遭受的冲击等，并将这些信息传递给控制器，控制器根据所获得的信息，自动产生决策，在需要自适应动作的情况下发出控制信号，控制驱动器动作。例如，用作飞机表层的强度自诊断自适应智能复合材料，当受到枪弹射击或鸟撞击发生损伤时，可由埋入的传感器在线检测到该损伤，通过控制器决策后，控制埋入的形状记忆合金动作，在损伤周围产生压应力，从而可防止损伤的继续扩展，使得飞机的安全性大为提高。

2.3　典型智能元件

1）光纤传感器　光纤是由光透射率高的电解质（如石英、玻璃、塑料）构成的光波导，它是由折射率较大的纤芯和折射率较小的包层构成的同心圆柱结构。光在光纤中传播时会受到一些外界参数的调制，如温度、应力等，从而使传输光的强度、相位、频率或偏振等特性发生变化。光纤传感器就是通过对被调制过的光信号进行检测，根据其特性的变化测量相应的外界参数的传感器。光纤传感器在智能复合材料结构中有较多的应用，这主要是因为光纤传感器具备如下优点。

① 灵敏度高。其灵敏度要比铂应变片高两个数量级。

② 不受电磁场的干扰。在建筑工程中，对于一些有较强的电磁场的场合，如水电站大坝，光纤传感器具有特殊优越性。

③ 不产生热，火花、也不产生电磁场。这一性质大大增加了结构的安全性。

④ 信息损耗小，可以远程监测。

⑤ 在一些特定的条件下，还可以测量空间分布的量。

⑥ 测量范围广。可利用其光强、相位、极化、波长、频率、周期、及模数的变化测量一系列环境参量如温度、应力、应变、振动、化学浓度等。

⑦ 信息传送量大。其信息传送量要比电缆大好几个数量级。

⑧ 噪声小，由光纤传感器测得的信号在其真值附近几乎没有扰动。

⑨ 体积小、重量轻。传感器及传输线路的体积越小，对结构的整体性产生的影响越小。尤其是对于复合材料结构，埋入光纤传感器对复合材料结构本身的力学性能的影响较小。

在20世纪90年代，各种各样的光纤传感器被尝试用于智能复合材料结构，其中包括：迈克尔逊干涉型光纤应变计(Michelson fiber optic interferometer)、马赫-泽德干涉型光纤应变计（Mach-Zehnder fiber optic interferometer)、法布里-波罗光纤干涉应变计（Fabry-Perot fiber optic interferometer, FPI)、偏振型光纤传感器、微弯传感器以及目前使用效果与未来前景最好的光纤布拉格光栅传感器（fiber Bragg gratings, FBG)。以上所述的多种传感器，各具有其独特的优势与缺点。迈克尔逊干涉型光纤应变计与马赫-泽德型光纤干涉应变计测量精度极高，但对使用环境要求高，成本也较高，对于大多数工程场合均不适合。微弯传感器灵敏度高，成本也低，但是，由于其信号是强度调制的，准确度无法保证。只有法布里-波罗光纤干涉应变计与布拉格光纤光栅这两种传感器在工程中实现了较为成功的应用，尤其是布拉格光纤光栅传感器，具有传统测量手段不可比拟的优势。目前，布拉格光纤光栅的制造已经形成商业化，国内外均有较大规模的制造商，其成本也在逐步降低，而其解调仪器的发展也正处于一个方兴未艾的阶段。

2）压电元件　压电元件也是智能复合材料结构中的一种重要的传感器，压电材料具有正压电效应及逆压电效应。所谓正压电效应是指压电材料会产生与其所受应力成正比的电荷，而逆压电效应是指对压电材料施加电压时会引起其几何尺寸改变的现象。作为传感器使用时，利用的是压电材料的正压电效应。压电材料可以是陶瓷或聚合物，压电陶瓷可同时用作传感器和驱动器，但脆性较大，不易于大面积使用，极限应变小。压电聚合物，如聚偏氟乙烯（PVDF或PVF_2）的压电耦合系数相当低，而电压系统则较大，因而在较低应力作用下即会产生较高的电压，正适合用作传感器，其厚度可做到微米量级，可大面积使用，但其居里点温度较低，限制了使用温度，不能用作驱动器。压电复合材料是近年来发展起来的一种新型压电，它是由压电相材料和非压电相材料按照一定的方式组合在一起而构成的一种具有压电效应的复合材料。它结合了压电陶瓷及压电薄膜二者的优点，具有良好的压电性能和综合力学性能，压电复合材料中压电相材料和非压电相材料的组合方式可以根据不同的使用要求加以选择，可设计性强，但这种材料目前还处于发展阶段，不很成熟。压电传感器具有较好的动态特性及较高的灵敏度，传感器输出信号只需要简单的调理电路，使用较为方便。目前采用压电传感器的智能材料结构主要是用来进行裂纹等损伤的诊断、监控，振动以及噪声的主动控制等方面的工作。

3）电阻应变材料　电阻应变材料是通过将所受应变转换成电阻值的变化来进行工作的。这种传感器具有性能稳定，价格便宜，技术成熟，便于使用，易于与复合材料进行耦合而不影响复合材料原有特性的优点，与光纤传感器相比，有其自身的优势。应用这种传感器的智能复合材料结构具有较好的实用化前景，但这种传感器的灵敏度偏低。

疲劳寿命元件主要是疲劳寿命丝和箔，它和电阻应变丝（箔）具有相似的外形，但合金成分与热处理规范都不相同。疲劳寿命元件具有独特的疲劳响应特性，即当其安装在承受交变载荷的结构上并经历一定的循环次数后，其电阻值随循环次数的增加而单调增加，载荷卸除后，电阻值的增量保持不变。这种元件主要被用来研制预报结构件剩余疲劳寿命的智能复合材料结构。

4）形状记忆合金　形状记忆合金（shape memory alloy, SMA)，是一种新型的功能型金属材料，它通过马氏体相变，将热能转换为机械能。形状记忆合金在高温下定形后，如果被冷却到低温且加以形变中，要从形变温度稍许加热（12～20 K)，就可以使残余形变迅速消失，并回复到高温下所固有的形状。以上过程可以周而复始，仿佛合金记住了高温状态下所赋予的形状一样，称为“单程”形状记忆。如果材料在随后的加热和冷却循环中，能重复的记住高温状态和低温状态的两种形状，则称为“双程”形状记忆。形状记忆合金可以使高达8%的应变得以恢复。形状记忆合金电阻率大，所以可采用电流进行加热，目前也有采用光激励、热空气加热形状记忆合金的研究。在恢复其“记忆”的形状过程中，SMA能发出很大的力，适合用作驱动器。

5）磁致伸缩材料　磁致伸缩材料与压电材料类似，但是这种材料响应的是磁场而不是电场。当磁致伸缩材料处于磁场中时，其内部的磁畴发生翻转直到与磁场方向处于一致时为止，从而引起材料膨胀。磁致伸缩材料 Terfecnol-D 含有稀土元素铽（Tb)，由于磁畴的旋转而膨胀，可引起超过1 400微应变的变形，它与SMA相比具有较快的响应速度，也没有压电陶瓷由于时效所引起的衰减，其缺点是需要磁场。目前正在研究将这种材料用于主动阻尼系统。

6）电/磁流变材料　电流变体（ER-Electrorheological）和磁流变体（MR-Magnetorheological）在智能复合材料结构中也能起到驱动器的作用。当分别经受电场和磁场作用时，这种材料的流变性质会发生可逆变化，如黏性、塑性和弹性等。这些流体中含有微米大小的颗粒，当它们放在电场或磁场中时，将导致母体材料黏性增大达几个数量级。当电流变体材料流体处于电场中时，其所需电压与其电极之间的距离成正比，响应速度很快，但所需电压高达4 kV/mm，具有一定的危险性。同电流变体相比，磁流变体的响应速度较慢，但响应出力要大的多，目前已有达几十吨的磁流变体减振器，使用也较为安全。因而磁流变体在汽车、桥梁等场合得到了较多的应用。

2.4　智能复合材料结构的设计

设计是智能复合材料结构研究的核心。可以概括为三个方面。

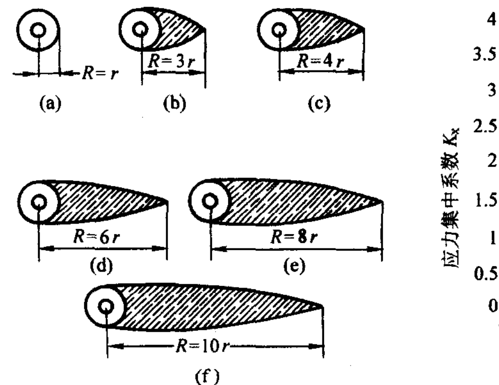
1）传感与控制方法设计　所谓智能复合材料结构的材料基础是母体材料、传感器和致动器。传感器的主要功能是感知外界环境条件以及材料自身所发生的变化。被感知的变化参数是多种多样的，如环境的温度、压力、湿度，结构的位移、速度、加速度、应力、应变，材料内部的损伤、裂纹，光、电、磁信号的变化等。致动器可以根据控制信号作出相应的响应，从而达到调整结构状态的目的。这种响应通常是改变材料结构的几何、力学、光学性能或其他物理性能。目前用于智能复合材料结构的传感器主要包括压电材料传感器、电阻应变计、形状记忆合金和光纤传感器等。压电传感器的压电性是指电介质在压力作用下发生极化而在两端表面间出现电位差的性质，该类传感器就是利用压电材料的这一特性实现机械信号向电信号转换。作为传感器，压电材料一般有压电晶体、压电纤维、压电陶瓷和压电聚合物等；电阻应变计具有结构简单，成本便宜，且技术上成熟的优点，但其难于埋入结构内部，只适用于贴在结构表面；光纤传感器具有体积小，质量轻，灵敏度高、测量范围广、动态范围大等特点，可用于易燃、易爆、高电场及强磁场等恶劣环境中，并且由于其与复合材料结构的良好兼容性，使其可以方便地埋入复合材料中。目前应用的致动器主要包括压电材料、形状记忆材料、电致伸缩材料、磁致伸缩材料、电流变流体材料、磁流变流体材料、电致主动聚合物等。这些材料在驱动力、响应速度、位移量、基体相容性等方面各有优

缺点，比如压电材料、电（磁）致伸缩材料产生的作动力较小，形状记忆材料存在滞后响应的问题等。

传感与控制方法设计首先应根据应用环境对智能复合材料性能要求，对传感器与致动器进行选材，然后针对传感器确定其传感精度与测量范围，针对致动器确定其控制方法及预期响应，最后优化传感器与致动器的铺设方式，对传感与控制的有效性进行基本的分析与设计。

2）细观界面设计　复合材料各组分之间要尽量彼此相容（包括物理、化学、力学等方面），才能真正复合成为一个整体，形成一种新材料。智能复合材料中材料组分更多，可能包括无机、有机、金属等不同种类和纤维、薄带、夹层等不同形状，其细观复合界面与通常纤维增强复合材料相比不确定因素更多，造成材料宏观性能退化的可能性更大，同时，智能元件工作的力、热、电、磁等激励和响应也必须经由界面传递，因此界面性能还会在另一方面影响智能元件的传感与控制性能。

以光纤－树脂基体界面和形状记忆合金丝－树脂基体界面为例，光纤的直径（125μm）明显大于约 10 μm 的增强纤维直径（如碳纤维、玻璃纤维等），它的直径和取向将决定其对增强纤维的分散影响和树脂填充区的大小（图 16.5-2）。对埋光纤的碳/环氧复合材料试件进行的有限元分析表明，树脂填充区的尺寸减小可以显著减小应力集中系数；光纤与周围纤维成 45°角铺层时应力集中系数最小．利用边界元方法可以更准确地研究包层模量对材料力学性能的影响，结果表明当包层的剪切模量界于光纤与基体的剪切模量之间约等于二者的平均值时为最佳。为了改进 SMA 丝与基体的结合状况，可以将经过表面处理的 SMA 丝直接固定在基体材料的表面，同时使 SMA 丝在控制过程中较易冷却，或将 SMA 丝包裹在硬化橡胶细管内，再埋入复合材料基体中，避免了 SMA 丝与基体的直接接触，使其形状记忆效应可以充分发挥，但这种方法显然在基体内部引入了较大的夹杂，对材料宏观性能产生不利影响。采用热压罐法阶段式熟化处理可以使 SMA 丝/碳/环氧树脂复合材料界面间的孔隙率从常规工艺处理条件下的 10%减小到 1.5%，有效增强界面结合强度。



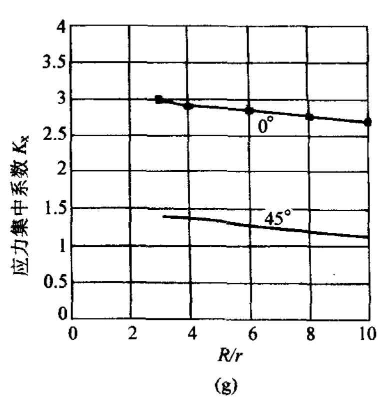


图 16.5-2　光纤树脂填充区尺寸的计算模型和不同树脂填充区的应力集中系数比较
（a）～（f）光纤树脂填充区尺寸的计算模型；（g）不同树脂填充区的应力集中系数比较

3）宏观性能设计　智能复合材料的宏观性能包括作为结构材料的常规力学性能、对环境载荷和内部响应的感知能力以及可以控制的作动性能。常规力学性能的设计除了考虑各组分材料的性能还必须研究界面层对材料结构性能的影响。已有的研究表明，界面结合强度最多为树脂基体剪切强度的 75%，横向拉伸性能和剪切性能对于界面结合强度最为敏感。三相串联模型和动态黏弹混合模型描述了界面相模量、厚度及动态黏弹参数对复合材料性能的影响，通过界面参数的优选可以实现韧性及有效应力传递的优化设计。在传感方法研究基础上的感知能力设计，主要给出测量类型、传感精度、传感测量的空间与时间分布和动态范围。致动性能设计包括对材料宏观性能的改变，如：模量、强度、韧性、阻尼、振动、形状等。宏观性能设计应充分体现对服役环境、组分材料、结合界面、传感与控制方法的综合考虑，着重解决不同层面上的环境－材料耦合和约束－作动耦合。

2.5　智能复合材料结构的制备

合理的制造工艺与高性能产品是智能复合材料应用的基础。制造工艺研究的目标是使产品达到设计性能、提高产品的可靠性并降低成本。研究内容包括智能元件的植入工艺、智能元件接口的制造和对常规复合工艺的改进等。针对不同的智能化设计，其制造工艺的区别很大，以下以光纤传感为例阐述制造工艺研究的内容。

光纤在复合材料和结构中的安装工艺主要包括粘贴和埋入两种方法。成功的安装不仅要考虑埋光纤对材料力学性能的影响和埋入材料对光纤传感信号的影响，还要考虑尽量减少常规工艺之外的附加工序，以降低安装成本。将光纤埋入复合材料中的技术主要包括复合材料层板、非层合复合材料和纤维缠绕复合材料的埋入技术。对于复合材料层板，在铺层过程中将光纤铺设在中间层，在光纤入、出口垂直层板平面的设计中，光纤埋在表面层板的下面。热压过程与普通标准一样，热压罐中除了安装好的预处理层板，还包括释放层、吸收树脂的泄露层以及使试件保持平面的聚酯薄膜和网格板等标准的配置。实验发现如果埋入光纤未加特别保护，固化过程中的树脂泄露和残余应力会使光纤折断，尤其是试件固化完成后从热压罐中取出时，光纤在入、出口处经常发生折断，而使用 teflon 管对入、出口处进行保护的方法是行之有效的。

对于纤维缠绕复合材料结构中的光纤植入，与在复合材料结构缠绕工艺类似，不同之处在于增加了一个用于缠绕光纤的缠绕轮，在缠绕过程中，使光纤和复合材料纤维同时缠绕在缠绕机的芯模上（图 16.5-3）。同时，还需要特殊的卡具将光纤固定在复合材料壳体出口的位置。在纤维缠绕复合材料壳体中成功埋入光纤传感器的关键在于解决几个主要由光纤的脆性引起的技术难题。特别是许多环境干扰使保护光纤尾纤的问题复杂化，比如罐中的操作和固化过程中剩余树脂的流动等问题。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

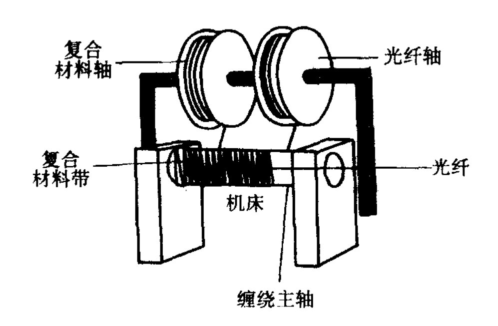


图 16.5-3 在纤维缠绕复合材料壳体中埋入光纤传感器

在复合材料结构中埋入光纤传感器的最大难点在于光纤人、出口处的保护或特制人、出口结构的设计与制造。近几年的研究倾向于两种方式：尾纤连接方式和光连接方式。人、出口处的尾纤连接方式是最容易想到和实施的。由于尾纤与埋置光纤是一体的，就避免了因连接而造成的损耗，尾纤自由端与其他部件的连接可以采用光通信中发展的各种标准连接方式，因而成本和耐用性都不存在问题。对于两块相邻的埋光纤复合材料板的连接，尾纤方式也是较合适的，因为光连接方式要求插头精密定位，这对于两块板来说是不易实现的。尾纤在复合材料中的出口方式主要有边缘（侧向）出口方式和厚度方向出口方式两种。尾纤连接方式的缺点在于光纤网络的有效性依赖于单根尾纤，一旦尾纤的位置长度不适合或发生折断整个埋人光纤即失去作用。因此理想的人出口方式应采用插拔式的光连接方法（图 16.5-4）。设计原则首先是保证尽量少的光衰减和连接器的可重复插拔；其次是经过最少的改造就可适用于多种光纤；第三是使部件数量尽量少、结构简单、体积最小。

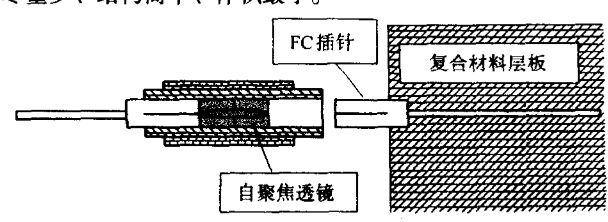


图 16.5-4 插拔式入出口

2.6 智能复合材料结构的评价

表征与评价是考核智能复合材料产品是否达到设计要求的必备手段。对智能复合材料整体性能进行全面评价必须进行服役环境载荷关键控制因素模拟，对智能元件及整体材料结构在此模拟环境下的响应进行测量与分析。例如，Northrop Grumman Corp.（NGC）在准静态形状改变智能复合材料研究中，为模拟军用飞机襟翼的自动偏转与辅助翼自动弯曲制造了缩比的风洞模型，在 NASA LaRc 的跨声速动力学风洞中进行了两个系列的实验，模型变形直接测量使用应变计与 MEMS 传感器，配合光学录像模型变形与目标波纹干涉测量，证实了模型具有控制翼面的偏转角，辅助翼顶部的弯曲的设计能力。

对智能元件在模拟环境下响应的分析是与智能复合材料设计、制造、评价各部分内容密切相关的技术核心。以光纤传感为例。目前在结构健康监测中利用高反射率布拉格光纤光栅应变传感器进行分布式传感时，需要建立集成智能元件的轻质复合材料机翼结构的广义弹性复合材料损伤模型，有效利用分布式光纤传感器网络在线监测获得的结构应变场与无损伤结构的虚应变场计算结构刚度衰减与损伤能量释放率，以损伤能量释放率与刚度衰减作为轻质复合材料机翼结构的确定性损伤判据；利用复合材料破坏特性的并联分布元素模型，建立能动统计损伤模型，反映内力重新分布与损伤演变之间的相互作用，建立随机性评价方法；结合雨流法评价结构疲劳，实测应变场定位与评价撞击损伤。采用以上几种手段对大型复合材料构件进行健康评价。在当前的硬、软件条件下，采用常规的实时安全评定方法难以实现时滞30 s的安全预测与报警，必须针对安全预测与报警专门研究。首先借鉴其他行业的多级报警措施，研究大型复合材料结构多级预警水平；其次，结合环境荷载观测与预测技术，预测环境荷载及其对结构的作用；第三，寻找结构的主要失效模式，研究各主要失效模式对应的结构和荷载条件；第四，采用映射方法，快速判断结构的安全状态。

3 智能复合材料结构的主要应用领域

3.1 结构健康监测

1）结构健康监测的概述 先进复合材料相对于传统单一材料具有高比强度和比刚度，多组分植入兼容与性能可设计等优点，但由于结构复杂，先进复合材料结构服役过程中在环境载荷作用下所产生的材料性能退化的规律非常复杂，结构实际损伤与破坏和理论分析结果存在较大差距。为保障先进复合材料结构的安全性、完整性和耐久性，必须在其全寿命周期内进行各种定期的或不定期的，全面的或局部的检测。因此，有必要开发一种有效地检测、监测和安全评定技术，即结构健康监测技术，既能对结构状态参数进行连续检测，也能对局部损伤进行评价，并有效地预测结构剩余寿命与可靠度。

结构健康监测技术是指利用先进的传感元件和数据采集设备，全天候、不间断地监测结构环境载荷和结构整体工作性态、关键构件的应力和应变及裂纹起始与扩展过程；处理和分析测试和采集的数据，识别结构的损伤和缺陷、自动地评定和显示结构运行的整体和局部安全状态。它带来的直接益处包括：对结构实时的监测及报告，可以节省维护费用(减少生命周期成本和周期检验次数)；使人的参与活动最少，降低人工费、故障停机时间和人为误差，提高自动化水平，增加安全性和可靠度；在对事故进行调查的时候，可以深入地理解事故发生的根本原因；最充分地发挥结构的性能。

2）信息处理方法 实现智能材料结构智能化的关键是对多输人多输出信息的处理。信息的处理使得结构具有演绎能力、归纳能力、决策能力。现代的模式识别方法很适合于作为多输人多输出信息的处理的手段。模式识别就是试图确定一个样本的属性，然后将某个样本归属于多个类型中的某一类型。模式识别方法可分为统计决策法、非数值特征值法、模糊判决法、逻辑推理法和人工神经网络法。前两类方法发展得比较成熟，是模式识别的基础技术；模糊判决法与前两种方法结合后，大大改善了分类的效果；随着专家系统的应用，逻辑推理法也得到重视和发展；人工神经网络更是大大拓展了模式识别方法。图 16.5-5 表示了完整的模式识别过程。

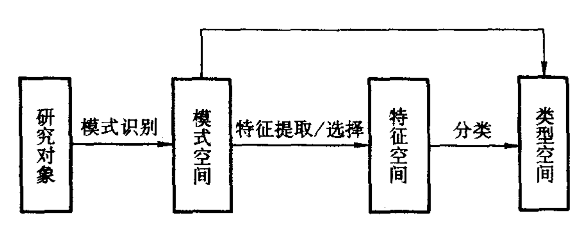


图 16.5-5 模式识别过程

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

智能材料结构不仅有数十至数千个输出信息通道，而且要求输出信号能够控制多个执行机构，属于计算机实现的模式识别。这种模式识别方法相当于一个可迅速存储内容的寻址存储器，它能够识别、辨识、分类以及联想记忆，因此允许有一定程度的省略和失真。但在智能材料机构中往往需要更为复杂的模式识别，它不仅包括知识的存取，还需要启发和推理，去完成人们所期望的动作，并且能够仿效人类思维产生的运行路线。因此出现了人工神经网络。

人工神经网络是由大量类似于神经元的简单处理单元广泛相互联接而成的复杂神经网络系统。它具有自学习、自组织、自联想能力，为复合材料结构提供切实可行的信息处理方式，是模式识别迅速发展的一种方法，而且它还能够将识别出来的结果作为反馈信号，使得智能材料结构具有反馈和自动选择特征能力。

3) 强度自诊断复合材料结构实验系统　由于材料科学的飞速发展，出现了很多种高强度的轻质复合材料，大大减轻了飞行器的重量。当前，在飞机和其他运载工具上使用复合材料约 7%～9%，2000 年在旅客机上使用的复合材料将达到 15%～20%，军用机达到 35%，目前常使用复合材料制造飞机上的机翼、垂直尾翼等。但是复合材料在生产过程中的工艺特性不稳定，内部会存在缺陷；并且在承受冲击载荷后，复合材料的外表面可能是正常的，但内部会存在脱层、纤维断裂等损伤现象，如果能够快速超前预报损伤的地点和损伤程度，及时发现并处理，复合材料将可以大范围地在飞机上使用。智能材料的自诊断功能是将传感元件埋入基体材料中，采集结构中的信息（应变、振动等），利用现代数据处理方法，自诊断损伤的位置、类型、程度。例如飞机上重要机构的自诊断构件应具有下列功能：①飞机起飞前，该系统能够无损伤的检测出结构是否存在缺陷，判断飞机是否能起飞；②对于飞行中的意外损伤（如鸟撞/弹击损伤等）能够诊断出损伤的区域和程度，并且采取措施防止损伤的扩展；③在飞机的飞行过程中，能够不断地检测出裂纹的产生，裂纹的扩展，计算出剩余强度，并向飞行员提供飞机的极限参数，然后通过专家系统或人工智能确定出新的最大油门位置及加速线等。

3.2　结构的形状自适应

1) 自适应机翼　从 80 年代以来，自适应机翼一直是美国军方大力资助的重点研究内容之一。目前部分成果正从实验室走向工程演示。例如：1986 年美国空军在 F－111 上验证自适应机翼概念，并取得了初步的成功。1995 年美国国防部高级研究计划署与诺斯罗普-格鲁门公司签订了 340 万美元的项目合同，研究和验证“可变几何形状机翼和翼剖面”的概念，16%的 F/A－18 机翼模型风洞试验表明：自适应机翼增加了 5%～8%的升力，机翼结构平均减重 20%。

自适应机翼代表了一种全新的材料－结构－功能一体化的设计思想，它是通过智能化的力学设计、建模和控制，在机翼的形成和制造过程中将传感单元、驱动单元、控制单元与飞行器结构有机地结合，赋予机翼形状自适应和健康自诊断等智能功能，从而极大地改善飞机的飞行特性。自适应机翼是智能导弹翼应用的原形，智能导弹翼能对导弹的飞行状况做出感知和进行控制。

通过将形状记忆合金或其他智能化主动变形材料如电致伸缩聚合物、磁致伸缩材料及磁致形状记忆合金等集成入飞机结构中，根据飞行环境、飞行状态及任务目的实时的调整飞机形状，尤其是机翼的形状。在进行高空侦察时，伸长机翼，并改变机翼后掠角以增大翼展比，实现在高空低马赫数巡航侦察功能；在需要进行低空格斗时，缩短机翼，同时相应改变机翼后掠角以减小翼展比，实现飞机高马赫数俯冲的战斗功能。其生物类比如图 16.5-6 所示。

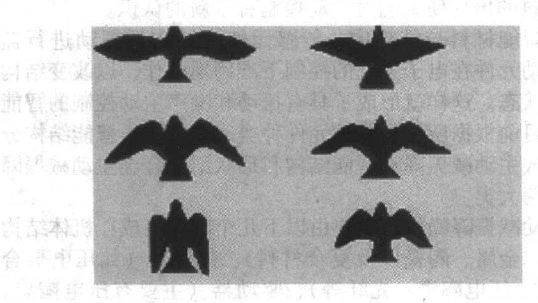


图 16.5-6　变形飞机概念的来源——鹰的飞翔

2) 智能旋翼　直升机旋翼和旋翼控制系统是决定直升机性能的一个关键因素。智能旋翼（smartrotor），又叫自适应旋翼（adaptiverotor），它是指在旋翼结构中埋入分布式驱动器和传感器，主要针对旋翼系统的振动与噪声以及旋翼的空气动力特征进行自适应控制。控制方法是：利用智能材料的特殊属性，安装在直升机桨叶上的智能材料作动器（传感器），一方面采集旋翼系统的动态响应信号传输给机载控制器；一方面接受机载控制器发出的控制信号产生作动运动直接或间接地驱动桨叶外端后缘附翼或改变桨叶的安装角分布，引起附加的桨叶响应以达到抑振或降噪目的。图 16.5-7 为采用智能旋翼的直升机振动主动控制系统原理框图。这种应用智能材料进行振动、噪声主动控制的旋翼系统被称为智能旋翼，它的出现必将对传统的直升机构造形式、总体性能及飞行品质产生革命性的影响。

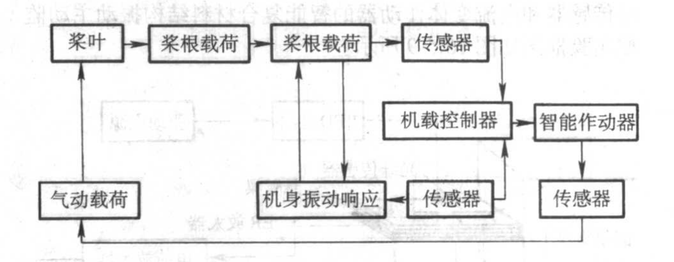


图 16.5-7　采用智能旋翼的直升机振动主动控制系统原理框图

国外最新研究方向是采用形状记忆合金（SMA）控制桨叶后缘襟翼，自适应改变两种飞行状态下的桨叶弯度和扭转。马里兰大学旋翼机中心根据 XV15 桨叶对悬停和前飞的不同要求，设计了 SMA 扭力驱动器，安装在桨叶径向 30%位置处，使悬停时的桨叶扭转增加 10°，实现了前飞和悬停状态下桨叶扭转度的优化分布。2002 年，Sikosty 公司实现了 UH60A 全尺寸模型的单桨叶控制，利用液压驱动器按 ±1°开环控制变矩角，使每转 3 次振动减小 75%，每转两次噪声衰减 12 dB。进一步的闭环自适应控制将使振动减小 90%，性能提高 10%～15%。在智能结构驱动器方面，马里兰大学采用压电堆和连杆机构，主动驱动桨叶后缘襟翼，实现了桨叶变弯度控制；MIT 在复合材料桨叶中布置分布式压电纤维驱动器，实现了桨叶分布式扭转驱动。

3.3　结构的减振降噪

所谓减振降噪，就是针对控制对象的性质、工作状况和控制要求，运用各种力学原理来减小对结构有害的振动效应。传统的减振降噪控制方法是被动控制方法，它是依靠结构本身的阻尼消耗振动能量，由于材料的限制，控制效果有限，已不能满足人们对结构性能越来越高的要求。而主动控制是将外部能量输入受控系统，与系统本身振动能量互相抵

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

消来实现振动控制，效果好且应用面宽。进入90年代以后，智能材料的出现使人们对主动控制有了新的认识。

在智能材料与结构中，传感元件对结构的振动进行监测，驱动元件在电子系统的控制下准确地动作，以改变结构的振动状态。这样就形成了具有振动和噪声主动控制的智能结构。目前根据所用的驱动元件种类，减振降噪智能结构分为压电式主动减振降噪智能结构和形状记忆合金主动减振降噪结构两大类。

主动减振降噪结构主要由以下几个部分组成：机体结构材料（如金属、陶瓷以及复合材料）、传感器（如压电聚合物PVDF、压电陶瓷、光纤等）、驱动器（主要有压电陶瓷、形状记忆合金等）和控制系统。如图16.5-8所示。

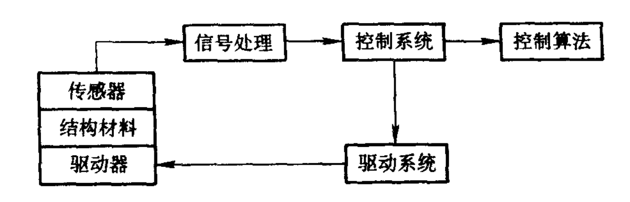


图16.5-8　主动减振降噪结构原理框图

由于光纤传感器体积小、重量轻、不受外界电磁场干扰、对结构的宏观力学性能影响较小，在埋光纤传感器和电流变体作动器的智能复合材料结构——智能复合材料悬臂梁中，应用光纤传感器实时监测悬臂梁的振动状态，应用电流变体材料作为结构振动抑制的作动器，采用模糊控制方法（if－then）对智能复合材料结构进行振动主动监控。埋有光纤传感器和电流变体作动器的智能复合材料结构振动主动监控实验框图如图16.5-9所示。

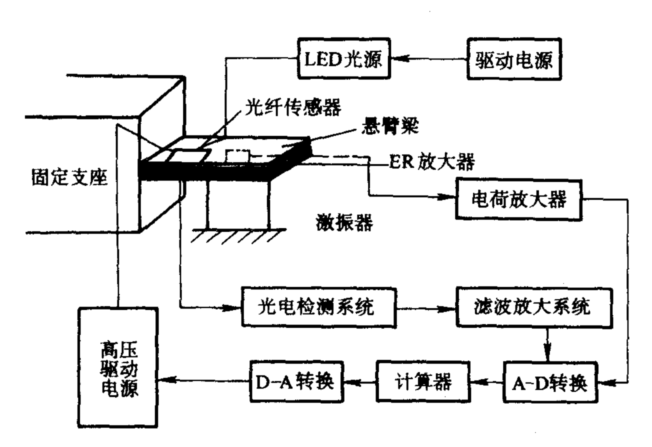


图16.5-9　埋有光纤传感器的智能复合材料结构振动主动监控框图

3.4　智能表层结构

一般飞机上检测环境的传感器以和材料融合成整体。智能表层就是将结构材料与传感元件、驱动元件及电子系统集成在一起。采用机构设计与电子设计一体化技术，及通过飞机表层结构内公用的传感元件和信号处理器来实现飞机控制系统、通信、导航、电子战和光电子系统等。对于表层结构来说具有电子保障、侦察、隐蔽、通信、识别、干扰等功能；对于结构材料来说，能够判断材料的损伤、裂缝及传感元器件的损坏；对于适应环境来说，就是能够自动检测出环境温度的变化，并自动适应环境。

智能表层的主要特点：①由分散变为集成，可使飞机结构重量变轻；②将传感元件和信号处理元件集成在结构中，工作可靠性高，易于多余的测控，时效后可重新组合；③机构具有自诊断和预报寿命功能，飞机存活率高、寿命长。

4　智能复合材料与结构的展望

4.1　智能复合材料与结构研究的热点问题

航空和航天飞行器方面的重点研究内容之一是智能表层。智能表层功能之一是能够自动的检测出周围环境的变化，并自动适应环境，一般飞机上检测环境的传感器应和结构材料融为一体，对于材料内部的缺陷和损伤，智能表层能够进行自诊断、自修复、自适应；还能够抑制噪声和振动；对于航空和航天飞行器座舱能够自动通风、保暖和冷却。另一方面主要研究方向是翼面气动弹性设计。在翼面中埋入传感元件和驱动元件，利用驱动元件改变机翼翼面前翼下表面的曲度，就可以使机翼具有足够的升力，并且不增大阻力。也可以利用驱动元件改变机翼前缘和后缘的角度等，传感元件监测动作的情况和程度，以达到自适应气动弹性控制。

在航天方面需要能够实现精确控制智能结构。如空间站的天线，在地面上是收拢的，到高空缓慢地展开，尺寸很大又细长，形状和方向精度要求很高，在空间无重力、无阻尼状态下，可以采用能够实现主动控制振动和形状的智能衍架机械手。

航天飞机和空间站的停泊和对接必须的，这也是航天技术中研究的重点内容之一。目前正在研究的是在空间站上采用装有驱动器、传感器和控制系统的智能泊位机构，并训练一个神经网络去引导泊位机构，使得两者能够实现自适应对接过程。

军舰方面也需要智能表层结构，它能调整军舰的外观特性，减少舰上发出的声音，使得敌方声纳检测不到舰上的声信号；同时可以将军舰表皮模仿海豚的皮肤，减少阻力，也可要求表层材料本身能够做到自诊断、自适应、自修复。

在土木建筑方面，目前已解决了在钢筋混凝土中埋入光导纤维的技术。埋入的光导纤维可以作通信、强度监测，代替原来的导线，并能实现整个建筑物的办公自动化。目前正在研究的是在结构中埋入压电加速计，利用驱动元件制成可改变结构层面刚度的主震剪切板，以及具有控制系统的抗地震智能建筑物。

智能材料在体育和医疗用具方面也有很多用途，例如可以将部分网球拍的网丝换成形状记忆合金，用开关激励形状记忆合金，这样网拍具有不同的柔性。在医疗上用途更广，如利用形状记忆合金治疗肺血栓和连接断骨，矫正骨骼畸形等；又如智能医用胶带，不仅能加快伤口愈合，防止感染，并能在伤口愈合后自动脱落，使病人无痛苦。

4.2　智能复合材料与结构未来发展的方向

随着未来航空、航天、机械、电子、建筑、交通等军用及民用工业领域的发展，必将对智能材料系统和结构的应用提出更高的要求，而智能材料系统也必将向更高层次发展，其发展趋势将体现在以下几个主要方面：

1）传感器和作动器的多功能集成　一种传感器和作动器具有多个结构能，是未来传感器和作动器的发展趋势，如埋入智能建筑结构中的光纤传感器及可以监测结构的应力、应变，同时又可以监测它的腐蚀情况，作动器既可以改变形状，又可以改变自身的颜色等。

2）“材料—结构—系统”一体化的智能系统自动化设计与制造　未来的智能材料应该从材料的制备到机构的制造，进一步形成智能系统的整个过程的自动化。

3）智能材料器件的微小型化　智能材料器件与微型机电系统MEMS的结合，使得智能材料系统更加小型化，小型化是未来发展的一个重要方向，例如，利用智能材料制造微

型飞行器、微型机器人等。

4）智能材料系统和结构中各器件的自动修复和替换技术智能材料系统和结构中各器件在使用的过程中，将不可避免的面临损坏、失效等问题，发展自动修复和替换技术，将对提高智能材料结构使用的可靠性具有十分重要的意义。

智能材料系统和结构作为一门崭新的交叉学科，它的研必然会带动材料、计算机、电子、光学、化学、机械等相关学科的发展，从而促进科学技术的整体进步，我们相信，不久的将来，智能材料系统和结构将在我们的生活中发挥更大的作用。

编写：张博明（哈尔滨工业大学）

第6章　电磁波吸收与屏蔽复合材料

1　电磁波吸收复合材料

隐身技术可以作为提高武器系统生存、突防，尤其是纵深打击能力的有效手段，因此谋求武器装备的隐身化已成为军事强国角逐军备高新技术的热点。隐身技术的确切含义是低可覆测技术，分为雷达隐身、红外隐身、声学隐身和可见光隐身等技术。其中雷达隐身技术的研究及其应用一直受到世界各国的高度重视。雷达隐身技术主要是降低飞机的雷达散射面积（即RCS），实现目标隐身方法主要有外形隐身和材料隐身技术。外形隐身技术难度较大，成本高，容易使目标的结构性能劣化，而采用材料隐身技术相对简单，设计难度低。众所周知，美国洛克希德飞机公司研制的F－117A隐身战斗机上，外形隐身是减缩RCS的主要手段。但实践证明，过分强调外形隐身必将降低飞机的机动性和敏捷性。而在F－22的外形设计中，采用了外形隐身和材料隐身相结合的折衷方案，外形隐身已不显得突出，材料隐身的应用得以加强。这表明吸波材料在现代隐身技术中的作用将更为显著。吸波材料按其成形工艺和承载能力，可分为涂敷型吸波复合材料和结构型吸波复合材料。涂覆型吸波复合材料施工方便，成本低，适应于复杂外形，缺点是耐候性差，黏接性差，不能经受高温。结构型吸波复合材料是由吸波材料和能透过雷达波的刚性材料相组合而成的，除了具有吸波和承载功能外，还有利于拓宽波频带、不增加重量等优点，有取代涂覆型雷达吸波复合材料的趋势，因而成为吸波材料研究的重点。

1.1　微波分类及其吸收原理

1.1.1　微波的分类

微波是电磁波谱中介于普通无线电波与红外线之间的波段，按波长可以分为分米波、厘米波和毫米波。一般为了方便，微波中的某一波段也用一些特定的字母来表示，如表16.6-1所示。

表16.6-1　微波波段代号所对应的频率和波长

波段代号	L	S	C	X		
频率/GHz	0.72～2	2～4	4～8	8～12	12～18	18～30
中心频率波长/cm	22	10	5	3	2	1.25

1.1.2　微波吸收原理

吸波材料吸收电磁波（如雷达波）的基本原理是将电磁波转换成为其他形式的能量（如热能）而被消耗掉。在创造高效吸收材料时，必须遵循物理（电动力学）概念和配合寻求最佳混成物的物理化学途径。分析表明采用不均匀的两组份和多组份材料是最有前途的，而材料的组成可根据导体、半导体和介质的电磁性能和物理化学性能来确定。至于材料吸收的电磁能值，则取决于材料的介电常数和磁导率。在实际工程应用中，总吸收是最感兴趣，吸收机理可结合介电常数和磁导率的复数解释，ϵ_r 和 μ_r 表示如下：

$$\epsilon_r = \epsilon'_r - j\epsilon''_r \qquad (16.6\text{-}1)$$

$$\mu_r = \mu'_r - j\mu''_r \qquad (16.6\text{-}2)$$

在以上方程式中，ϵ'_r 和 μ'_r 分别表示介电常数和磁导率的实部；ϵ''_r 和 μ''_r 分别表示介电常数和磁导率的虚部。

吸收介质是使通过的电磁波减弱，吸收能量模型可用反射系数、相对介电常数或相对磁导率的复数形式来表示。虚数部分是引起介质能量吸收主要因子，吸收的电磁波转化成热能，因此在1秒时间里和1立方厘米物质中放出的平均热量为：

$$Q = \frac{\omega}{4\pi}\left(\epsilon_\gamma{}'' E^2 + \mu_\gamma{}'' H^2\right)$$

（E 和 H 分别为电场和磁场强度的幅值）　(16.6-3)

根据 ϵ_r 和 μ_r 的特性，不同的材料具有不同的吸收电磁辐射的能力。理想电介质不吸收电磁辐射，在这种情况下介电常数 ϵ_r 和 μ_r 磁导率是实值。但在一般情况下，ϵ_r 和 μ_r 具有复数特征。如果 ϵ_r 和 μ_r 的虚部与它们的实部相比很小（$\epsilon_r'' \ll \epsilon'_r$ 和 $\mu''_r \ll \mu' r$）可以忽略不计，因此同样不能吸收电磁辐射（这样的介质和材料称为透电波介质和透电波材料）。在介电常数 ϵ_r 和磁导率 μ_r 的虚部不能忽略的情况下，介质或者材料具有吸收电磁辐射的性质。对于能量的吸收，实部与虚部产生方式不一样，实部表示的能量消耗是由单程所引起的，而虚部表示的吸收有两方面的吸收。

在大多数情况下，我们对反射系数的振幅感兴趣，单位用分贝表示：

$$|R|\ (\text{dB}) = 20\lg|R| \qquad (16.6\text{-}4)$$

但 R 的相角在窄波段共振能量吸收RAM应用中是很重要的。RAM的设计应同时考虑表面反射系数和单位厚度的吸收。如果要求低反射，材料的厚度远大于入射电磁波波长。实际上，多层结构用在RAM薄片上可获得需要的吸收和低反射，当然也与实体的几何构型有关。

1.2　涂覆型吸波复合材料

吸波材料主要由吸波剂和基体材料构成，吸波剂是起吸收与反射电磁波作用的物质，常用的有铁氧体、羰基铁、导电炭黑、石墨等。基体材料吸收剂的载体能够承载并分散吸收剂，且本身具有一定的力学性能。由吸波材料的工作原理可知，吸波材料的吸波能力与吸收剂的吸收能力有密切关系。因此吸收剂的研制与开发是吸波材料领域的重要方向。

1.2.1　以铁氧体吸收剂为主体的吸波材料

铁氧体吸收剂为主体的吸波材料，包括镍锌铁氧体、锰锌铁氧体和钡系铁氧体为吸收剂的吸波材料，金属粉末为吸收剂的吸波材料，多晶金属短纤维为吸收剂的吸波材料以及过渡金属/铁氧体为吸收剂的吸波材料。其中铁氧体系列吸波材料研究最多，它具有吸收强，吸收频带宽等特点。日本开发出一种由铁氧体，金属短纤维和苯乙烯的有机高分子树脂构成的新型吸波材料，该材料不仅吸收频带宽，而且由于高分子树脂作为基体，使材料具有很好的力学性能，如耐热性、软硬性及耐候性。娄明连等用铁砂作为原料，经特殊处理，用聚氨酯作为黏结剂 制成了一种吸波材料，此材料具有吸波性能好、价格低廉、加工及使用便利等优点。而且他们还研究了通过在铁砂、铁氧体或铁磁－铁电等复合电磁波吸波材料中掺入微量稀土氧化物制得的复合吸波材料，能全面大幅度提高材料的吸波特性，最大吸收量可提高54%～125%，10 dB频带宽扩展了1倍，而且匹配厚度有所降低。以铁氧体为吸收剂的吸波材料存在一定的缺陷，如高温特性差，超过一定的温度其吸波性能受到影响。不同吸波材料对固有频率只有在固有厚度的情况下才能做到无反射吸收，由于铁氧体密度大，因此如何减少铁氧体吸波材料的固有厚度成为待解决的问题。国外有人尝试在铁氧体吸波材料中加入炭粉，发现有助于减少厚度。以金属微粒和金属短纤维为吸

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

收剂的吸波材料通过对微粒的大小以及纤维的长度、直径和含量等进行调整，可以获得所需的电磁参数，从而达到阻抗匹配和宽频吸收。欧洲 GAMMA 公司研制出一种新型的多晶铁纤维雷达吸波涂层，可在很宽的频带内实现高吸收效果，且重量减轻，克服了大多数磁性吸收剂过重的缺点。以金属吸收剂为主体的吸波材料在未来具有广泛的发展前景。

1.2.2 以碳化硅吸收剂为主体的吸波材料

以碳化硅为吸收剂主体的吸波材料主要包括碳化硅粉末为吸收剂的吸波材料和碳化硅纤维为吸收剂的吸波材料。以碳化硅粉末为吸收剂的吸波材料是由金属硅粉末、碳化硅粉末、氮化硼粉末以及碳粉末混合而成的烧结体，不仅吸波性能好，而且克服了以铁氧体为吸收剂的吸波材料耐热性、耐冲击性能差的缺点，并具有很好的力学性能。以碳化硅纤维为吸收剂的吸波材料不仅强度高、耐热、耐化学腐蚀性能好，而且在高频段具有较好的吸收性能。我国在碳化硅纤维吸波材料研究方面取得一定的进展，王军等以聚硅烷和纳米金属为原料，经一系列特殊处理后制备出具有良好力学性能和吸波性能的含过渡金属的碳化硅纤，与树脂复合后得到具有良好吸波性能和力学性能的吸波复合材料。

1.2.3 以高分子吸收剂为主体的吸波材料

以高分子吸收剂为主体的吸波材料主要指高分子导电聚合物吸波材料，具有重量轻、力学性能优越、组成和结构易控制等优点，在吸收雷达波频段显示出很强的设计适应性。自从 70 年代末发现第一个高分子导电聚合物——碘掺杂聚乙炔以来，人们又陆续开发出聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩等高分子导电聚合物。Krisha 等研究了聚乙炔与聚对苯撑苯并双噻吩，经掺杂后，吸波频带增宽，单层吸收频带宽约为 3 GHz，反射衰减为 - 15 dB。聚苯胺在众多高分子导电聚合物中，由于原料价格低廉，合成简单，导电性能优良等特点受到广泛重视。何显运等研究了聚苯胺（PAN）和乙炔炭黑混合吸收剂填充于丁腈橡胶（NBR）作为吸波材料，吸波性能比单一吸收剂制成的复合吸波材料要好，频带要宽。

1.2.4 以纳米吸收剂为主体的吸波材料

纳米材料是指粒子尺寸在 1 ~ 100 nm 之间的材料，介于原子簇和宏观物体的过度区域。纳米材料由于其晶粒小，处于晶界和晶粒内缺陷中心的原子，及其具有的表面效应、体积效应、量子尺寸效应、和宏观隧道效应等。因而与非纳米材料相比，其在力学、光学、磁学、热学等方面具有许多优异特性。纳米材料极高的电磁波吸收性能更是引起人们的关注，同时还兼具吸波频带宽、质量小、厚度薄、兼容性好等特点。在电磁场的作用下，纳米材料中的原子、电子运动加剧而促进极化，使电磁能转化为热能，从而增加了对电磁波能量的吸收。以纳米吸收剂为主的吸波材料研究列入了各军事大国的新型隐身材料计划。美国研制出的“超黑粉”纳米吸波材料对雷达波吸收率可达 99%。法国也研制出一种由粘结剂和纳米级合金粉及碳化硅填料制成的薄膜吸波复合材料，在 50 MHz ~ 50 GHz 内具有很好的吸波性能。近几年我国在纳米吸波复合材料方面亦取得了可喜的进展，相继研制出纳米合金粉、纳米薄膜复合吸收剂等。

由于碳纳米管（CNTs）独特的结构、电性能和力学性能，作为雷达波吸收剂有望使隐身材料研究领域获得重大突破。曹茂盛等研究了以碳纳米管为吸收剂的聚酯基吸波复合材料的吸波性能，分析了碳纳米管的螺旋结构和手征特性在频带段 8 ~ 40 GHz 有良好的吸收，25 GHz 处有较强的吸收峰。沈曾民等通过合理的材料设计，将碳纳米管作为吸收剂，ABS 作为基体材料，研究表明该复合材料具有良好的吸波性能和力学性能。由此可预见，碳纳米管与铁氧体纳米材料复合作为吸收剂的雷达吸波复合材料将是很有前途的新兴隐身材料。

1.3 结构型吸波复合材料

结构型吸波材料是在隐身技术基础上发展起来的多功能复合材料，具有承载和减少雷达反射截面的双重功能，其主要包括碳纤维复合材料、碳 - 碳复合材料、含铁氧体的玻璃钢材料、充填石墨的复合材料、玻塑材料、碳化硅纤维复合材料、混杂纤维增强复合材料、特殊碳纤维增强的碳 - 热塑性树脂基复合材料、导电复合材料、结构手征复合材料等。结构型吸波材料主要有层压平板型结构吸波复合材料和蜂窝夹层（芯）型结构吸波复合材料。结构型吸波材料一般由具有不同电磁特性和力学性能的树脂基体、增强纤维、吸收剂组成，其原材料筛选、结构设计必须兼备结构和吸波的功能。美、俄等国已将结构型复合材料用于作战飞机、导弹和舰艇上，如 B - 2 和 F - 22 就采用此类材料。结构型吸波材料正向着红外与雷达隐身兼容及多功能、宽频带方向发展。

1.3.1 以碳化硅纤维为吸波功能体的结构型复合材料

碳化硅纤维复合材料作为结构型吸波材料研究和应用较多。此种结构在强度、耐热性和耐化学腐蚀性方面是极好的，并且能得到满意的宽频带吸收性能。碳化硅纤维具有耐高温、密度小、强度高等优点，应用时可制成编织布、网等，在不同层中把它们平行排列，然后分层再与树脂结合，形成电磁波吸收层。由于其电阻率在 1 ~ 10^5 Ω·cm 之间，高电阻率限制了它的吸波效率。但通过与碳纤维复合制得的结构型吸波复合材料既耐高温、抗氧化，还具有优异的力学性能和吸波性能。

1.3.2 多纤维 - 聚合物结构吸波复合材料

该结构是为了解决吸波特性，旨在提高在微波段有吸收效果大，吸波频带宽的效果，同时保持高强度的结构。所设计的多种纤维树脂吸波复合材料的结构如图 16.6-1 所示，在导体基体Ⅰ上，用纤维 1 和树脂 2 组成内层吸波复合材料Ⅱ，由纤维 3 和树脂 4 组成外层吸波复合材料Ⅲ，使用时外层Ⅲ对着电磁波入射方向。在这结构中，导电性金属基体可使通过Ⅱ、Ⅲ层复合材料的电波反射，再次在Ⅱ、Ⅲ层复合材料内吸收。外层Ⅲ主要使入射到吸波体的电磁波受到电吸收而被吸收。作为高性能吸波材料，采用单一的吸波剂与均质单层结构很难达到宽频带吸收的效果。许建翔等研究了不同含量的短切导电纤维和吸收剂的混合体系对复合材料吸波性能的影响，得到的复合吸波材料反射率小于 - 10 dB 的频率范围为 8 ~ 18 GHz。这表明通过合适的选配混合吸收剂的复合吸波材料的吸波性能可得以提高。

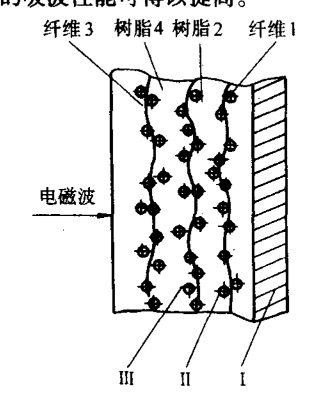


图 16.6-1 多纤维树脂吸波复合材料结构截面示意图

1.3.3 夹芯结构吸波复合材料

夹芯结构吸波复合材料是玻璃纤维等增强的树脂基复合材料，以蜂窝结构、波纹结构或锥形结构作芯子，在其中加入铁氧体粉或导电纤维，成为结构吸波复合材料。这种材料具有高比强度的力学性能，能够使雷达波在其中产生多次反

射，从而可大大提高吸收效率。

1.3.4　新型结构吸波复合材料

新型结构吸波复合材料主要是导电复合材料和结构手征复合材料。导电复合材料是在聚合物或树脂中加入导电性纤维或纳米级金属粉末制成的。当雷达波透过时，部分能量被吸收而使反射的雷达波能量衰减，其吸收频带可通过加入物质的种类和多少来调节。手征材料的研究是现在的一个热门领域，与普通材料相比，有两个优势：一是调整手征参数比可调节介电参数和磁导率；二是手征材料的频率敏感性比介电参数和磁导率小，易实现宽频吸波。在实际应用中主要有本征手征物体和结构手征物体两类作为吸波功能体，从而构成结构手征复合材料。此外，智能吸波复合材料与结构也得到重视和发展。

近年来，我国对结构型吸波复合材料开展了研究。北京航空材料研究院邢丽英等在树脂中添加短碳纤维、吸收剂等制成吸波材料，研究认为不同长度的短碳纤维在树脂中的最佳充填量不同。天津大学的黄远等将经过表面处理的碳纤维毡与环氧树脂复合，并加入炭黑、金属粉末、铁氧体等填料制得一种新型结构吸波复合材料，并确定了影响其吸波性能的主要因素。

1.4　吸波复合材料的基体材料

在设计了吸收复合材料的主体后，材料基体的选择也是制作吸波复合材料的一个重要的环节，它决定着复合材料能否直接应用到实际中去。结构吸波复合材料在商业应用中最为广泛，其基体大多是树脂类材料，它可将各种添加组分结合到一个物体中，这些组分可以均匀分布，使该物体不仅有一定的吸波性能，还可以直接应用于目标物体，有一定的力学性能及热稳定性等，因此，在这种情况下首先要求基体材料对添加成分有良好的浸润性和界面结合的能力；其次，基体材料的成形加工过程要简单，成本低，有商业竞争力。

常用的树脂基体有热固性树脂，包括环氧树脂、双马来酰亚胺、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺和异氰酸酯等热塑性树脂，包括 PEEK、PEK/PPS 等，其性能见表 16.6-2。大部分吸波材料的基体选用环氧树脂，因为它的介电常数为 3.0～3.4，电损耗正切角小，当电磁波照射到环氧复合材料上不容易形成爬行的电磁波，而是进入材料内部；环氧树脂中的环氧基极性基团容易和别的活性官能团成键，使它对别的有机物具有良好的浸润性；环氧树脂在选择恰当的固化剂后，固化时间适中、固化完全压力要求不大，成形工艺较为简单。

表 16.6-2　各类树脂基体的介电性能

树脂基体类型	介电常数	电损耗正切角
聚酯	2.7～3.2	0.005～0.02
环氧树脂	3.0～3.4	0.010～0.030
异氰酸酯	2.7～3.2	0.004～0.010
酚醛	3.1～3.5	0.030～0.037
聚酰亚胺	2.7～3.2	0.005～0.008
双马来酰亚胺	2.8～3.2	0.005～0.007
硅树脂	2.8～2.9	0.002～0.006
聚醚酰亚胺	3.1	0.004
聚碳酸酯	2.5	0.006
PPO	2.6	0.000 9
聚砜	3.1	0.003
PES	3.5	0.003
PPS	3.0	0.002
PEEK	3.2	0.003
PTFE	2.1	0.0004

1.5　吸波复合材料的方向和展望

吸波复合材料的研究是国内外隐身技术领域的研究热点。不管涂敷型吸波复合材料，还是结构型吸波复合材料均是针对雷达探测系统研制开发的隐身复合材料，这些吸波复合材料主要吸收雷达电磁波。传统的吸波材料主要以强吸收为目标，但存在频带窄、效率低、密度大等缺点，应用范围受到一定的限制。新型的吸波材料要求满足“薄、轻、宽、强”，还满足多频谱兼容、耐高温、耐海洋气候、抗辐射等更高要求。结构型吸波复合材料既能承载、又能吸波，并具有宽频带、高效率的优点，是今后研究的重点。同时反隐身技术的发展促使新兴隐身手段的探索和研究，兼容性吸波复合材料和等离子体隐身技术得到了重视。随着多功能复合吸波材料研究的深入，纳米无机物/聚合物复合体作为一种新型的优秀吸波功能材料必将有更大的发展和应用前景。

2　电磁屏蔽复合材料

2.1　概述

2.1.1　电磁波辐射的危害问题

正如工业革命带来了诸如有害烟尘、光化学烟雾和工业废水等环境污染，原子时代使各种辐射病的阴影在人们心里蔓延一样，电及其相关电子产品的广泛应用亦导致了大量的负效应，如电磁干扰，电磁信息泄漏，环境电磁污染等问题。

电磁干扰及射频干扰（EMI/RFI）危害问题：电子仪器所辐射的电磁波，对精密仪器、航空航天工程，导航设备，科学测量、医疗保健等重要系统的潜在危害是巨大的。以北京为例，20 世纪 80 年代初北京市各类无线电台（站）不足 4 000 台，到世纪末急增到 60 000 余台，市中心已建成超短波无线通信网 100 多个，再加上各行业使用的种类繁多的电子仪器设备，它们无时无刻不向空间辐射不同频谱和能量的电磁波和射频波，干扰着其他电子设备的正常工作；同时，这些电子设备又受到其他同类设备所辐射的电磁波的严重干扰。导致计算机指令错误、通信网络中断、自动设备误操作、交通系统瘫痪、导航指挥系统无法正常工作等严重问题。据报道，广州白云机场由于机场附近 BP 机基站发射的大功率电磁波干扰，影响到飞机不能正常起降；瑞典一核电站由于移动电话信号干扰，使仪表显示错误，于 1998 年 4 月 7 日造成该核电站突然自行停止运转；在北京密云水库北面，担负着观测宇宙天体重任的 28 个 9 m 口径的射电望远镜组成的大型射电望远镜天线阵，由于北京市电力局三电办开设的寻呼台的信号干扰，这一国家投巨资建成的天线阵却长期处于瘫痪状态。由此可见，如不及时处理，电磁干扰必将给国家带来巨大的损失和给人类的生活带来极大的不便。

电磁信息泄密问题：随着信息产业的高速发展，目前在世界各地，大大小小的各种信息网络传递着数以亿计的军事、政治、经济等方面的重要情报和信息，由于电磁波辐射而导致的信息泄密事件时有发生。研究表明，普通未采取屏蔽处理的计算机，在工作时辐射出带信息的电磁波，可在 1 000 m 外被接收和复现，如用尖端的接收和解码设备，则截获的最大距离将会更远。计算机除 CRT 阴极射线管以外，其他部分如主机、键盘、打印机、电缆及其接口等在工作时也是电磁泄漏的主要部位，辐射频率从低频到高频，波源有磁场波电场波及电磁波等。其他如通信设备、电缆、打印机也同样存在相同电磁辐射问题。

抗电磁干扰问题：由于现代电子系统高度密集，它们无时无刻不向空间辐射不同频谱和能量的电磁波和射频波，干扰其他电子设备的正常工作；同时，这些电子设备又受到其

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

他设备所辐射的电磁波的干扰。因此，抗电磁干扰（EMI）也是保证电子设备正常工作的重要问题。在现代军事的第四维战场－电磁战中，防信息泄漏和抗电磁干扰是战争非常重要的组成部分。

电磁环境污染问题：早在 20 世纪 60～70 年代，科学家们就开始研究电磁场对生物体的作用，结果表明电磁场对人体组织产生不同程度的影响，尤其是强电场和高压电线的电磁场会产生非常有害的影响。1993 年，因为美国佛罗里达州的勒那多声称其妻子经常使用手机而使脑瘤恶化死亡，这一问题突然激化成为热点话题，以至美国移动电话工业协会（CTIA）不得不要求美国联邦通信委员会（FCC）、环境保护局（EPA）以及卫生部成立专门委员会对此进行评价。在我国，据一些城市电磁污染调查研究报道，有的城市电视台周围的电磁场水平近 10 年增加了 1 000 倍以上，有的新建彩电发射塔周围电磁场强度水平提高 100 倍以上。此外，城市电工，医疗射频设备附近的电磁辐射污染也很严重，有的超过 10 余倍。某些设备近区场强高达 1 000 V/m，在此场强下，日光灯不开自亮。而手机在接通的 2 s 内电磁辐射剂量可达 600 μW，已超过国家对人体电磁辐射安全标准的 15 倍。因此专家建议使用手机时保持适当的距离和避开峰值辐射。

由于历史条件和技术条件限制，对于电磁波特性和生物效应迄今意见不一，试验结果也不一致。目前的研究表明：电磁波在生物体内致病机理可分为热效应和非热效应两类。热效应是生物体受电磁辐射，引起组织器官的加热作用，即焦耳损耗，而产生的生理变化。其机理是电磁场力的原发作用和能量转化效应的协同作用结果，非热效应是指电磁场的强度不足以引起组织温度升高，但仍能引起一些生理变化的效应。它的机理主要是由于电磁场力的作用，致使细胞和带电粒子产生强迫振荡。

电磁波与生物体的相互作用最明显的是其热效应，由于离子与其他中性分子的碰撞，使离子从电场中得到能量转换为热能（电阻耗损），此外介质中的偶极子在交频交变电场中快速转动，取得能量转变为热能（介质损耗），人体的体温调节和自适应自调节系统受加热的影响很大。而电磁波的非热效应是由电场与被照射的细胞和高分子之间直接相互作用引起的，例如大分子和亚细胞结构生物膜，结合时被“熔化”；电磁波中的电离电流影响细胞膜离子的分布；对神经细胞不对称非线性伏安特性曲线的影响；生物系统的量子效应；分子的激发转移和重排。最近有一系列的研究结果，如发现电磁波对晶状体和视网膜的作用现象，低强的电磁波也会干扰视网膜电位，中等强度会使细胞的结构排列变化导致晶状体混浊，高强度因晶状体散热较差而使晶状体蛋白质凝固并伴有酶系统的代谢障碍。电磁波对心血管系统的作用通过大量的动物试验证明电磁波可引起心电图的明显改变，植物神经血管反映异常，引起心动过速或心动过缓，血压下降。电磁波对中枢神经作用结果是头痛、无力、嗜睡，脑电图检查发现电波增强，表明是神经抑制过程。低强度的电磁波长期辐射会产生脑组织形态和组织化学变化（细胞色素氧化酶、琥珀酸、脱氢酶、乙酰胆硷脂酶变化，同时伴有水磷脂和神经胶质代谢紊乱）。

电磁辐射污染已成为第四大环境公害，“联合国人类环境会议”已将电磁辐射污染列人必须控制的主要污染物之一。世界各国纷纷制订计划，研究电磁场对人体健康的影响以及对电磁辐射的监测和控制方法。

2.1.2 电磁辐射问题的解决途径

电磁辐射对社会正常运行构成的危害已引起人类的极大重视，各国政府已经和正在采取的技术措施和方法主要有两个方面：

一方面通过立法和制定标准规范电磁辐射剂量，如颁布系列的法规和技术标准，明确规定了电磁辐射的最大安全剂量，并将 EMI 源分为工商业用（A 类）和家庭住宅区用（B 类），后者更为严格。另外，美国的“FCC”还规定，频率大于 1 000 Hz 的电子装置必须要求屏蔽保护，并要求通过 EMI/RFI 检验合格，才能投放市场，我国电信部门针对通信和民用电子设备从 1996 年开始也制定了类似的强制性规定。

另一方面是大力进行电磁波屏蔽材料的研究和开发。在国外，已形成屏蔽材料产业，其产品种类齐全。设在美国 MASSACHUSETTS 州 WOBURN 市的 CHOMERICS 公司是世界从事电磁屏蔽材料研究、应用的著名公司，其生产的电磁屏蔽涂料在 30 MHz－1 GHz 频段达到 60～100 dB，对环境适应能力强，广泛应用在美国情报系统和美军各军兵种的电子设备和计算机系统。

在国内，屏蔽材料研究的起步较晚。“海湾战争”后才引起安全部门和军方的重视，并相继制定了 GJB151 标准和对舰艇电子设备的 EMC 规范，限制电子设备和计算机电磁泄漏，提高抗电磁干扰能力。1991 年，电子部 33 所在安全部和电子部的支持下，开展了电磁屏蔽涂料等相关电磁屏蔽材料的立项研究，取得一定进展，用银作为填料的导电涂料在 14 kHz～1 GHz 频段电磁屏蔽性能达到 70～80 dB。1996 年，电子部颁布了 GJB2604—1996《军用电磁波屏蔽涂料通用规范》等标准，指导我国军用电子设备和计算机电磁屏蔽工作。

2.1.3 开展电磁波屏蔽材料研究的重要意义

电磁辐射危害已成为当今社会的一大公害，严重地与人类生存和可持续发展所要求的生态环境不协调。电磁干扰引起电子仪器设备发生故障，造成重大经济损失；电磁环境污染危及人类大众的身体健康，电磁信息泄密又会造成国家政治、经济、国防、科技等重要部门的情报泄密，危及国家安全，人们认为到 2020 年，地面战争的关键是“在收集和保护信息上占优势”，在这一较量中，电子设备和计算机的防泄漏、抗干扰能力具有决定性作用；另外，随着我国加入 WTO 后，国内电子产品若未进行电磁屏蔽处理，取得 EMI/RFI 合格证，会严重阻碍产品进入国际市场，影响到国民经济的可持续发展。因此减少电磁辐射所造成的危害，我国迫切需要进行自主研究和开发电磁波屏蔽材料，尽快形成屏蔽材料产业。

重视和加强电磁波屏蔽复合材料的应用基础研究，是我国国民经济可持续发展战略中材料领域的一个重要课题，它将为发展我国屏蔽材料产业，乃至电磁环境污染的综合治理，提供科学基础。

2.2 电磁波屏蔽的基本原理

Maxwell 方程组是支配自由空间及媒质中电磁场特性的基本定律。它决定了电磁波在介质中的传播规律及在界面处的反射，折射等情况。电磁波的类型可分为平面波、柱面波和球面波等，平面波特别是均匀平面波的传播规律简单而且具有普遍意义，因此，通过重点研究平面波在无限大理想介质和导电媒质中的传播规律，可以了解平面波的极化及平面波在不同媒质分界面上的反射和折射特性。

在理想介质中均匀平面波具有如下特性。

1）均匀平面波的电场和磁场没有沿传播方向（纵向）的分量，只有垂直于传播方向（横向）的分量，称为横电磁波（TEM 波）。

2）在横向分量中，均匀平面波的两组相互垂直的场分量组成独立分量波组（如 E_X 和 H_Y，E_Y 和 H_X），每一组分量波可以单独满足 Maxwell 方程组而成为独立的电磁波动，每一组分量波又可以存在沿正方向和负方向传播的两个行波。

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

3）正方向和负方向传播的两个行波的传播速度相同，其大小为 $v=\dfrac{1}{\sqrt{\mu\varepsilon}}$。式中 ε 和 μ 分别称为媒质的介电常数和磁导率，为实常量。

在自由空间，$\varepsilon=\varepsilon_0$，$\mu=\mu_0$ 且有 $\varepsilon_0=\dfrac{1}{36\pi}\times10^{-12}$（$F/m$）和 $\mu_0=4\pi\times10^{-7}$（H/m）。

4）在量值上，每一对电场量与磁场量的复数幅值之比等于常数 $\eta=\pm\sqrt{\dfrac{\mu}{\varepsilon}}$。其中 η 称为媒质的波阻抗，在真空中，$\eta_0=\sqrt{\dfrac{\mu_0}{\varepsilon_0}}=120\ \pi=377\ \Omega$。

在均匀、线性各向同性且无外加电源的导电媒质中，其波动方程为：

$$\frac{d^2\bar{E}_X(z)}{dz^2}=\gamma^2\bar{H}_X(Z) \qquad (16.6\text{-}5)$$

$$\frac{d^2\bar{E}_Y(z)}{dz^2}=\gamma^2\bar{H}_Y(Z) \qquad (16.6\text{-}6)$$

传播常数 $\gamma^2=-\bar{\omega}^2\mu\varepsilon_0$ 是复数，$\bar{\omega}$ 为角频率，令 $\gamma=\alpha+i\beta$，则实部 α 和虚部 β 由公式（16.7-7）和式（16.7-8）表示：

$$\alpha=\bar{\omega}\sqrt{\frac{\mu\varepsilon}{2}\left(\sqrt{1+\left(\frac{\sigma}{\omega\varepsilon}\right)^2}-1\right)} \qquad (16.6\text{-}7)$$

$$\beta=\bar{\omega}\sqrt{\frac{\mu\varepsilon}{2}\left(\sqrt{1+\left(\frac{\sigma}{\omega\varepsilon}\right)^2}+1\right)} \qquad (16.6\text{-}8)$$

式中，实部 α 为衰减常数（Nb/m），虚部 β 是相位常数（rad/m）。波传播过程中除了按相位每米 β 弧度滞后外，幅度还按 $e^{-\alpha z}$ 因子关系衰减。

衰减常数 α 在良导电媒质中，$\sigma\gg\bar{\omega}\varepsilon$，$\alpha=\sqrt{\pi f\mu\sigma}$，媒质的电导率 σ 和磁导率 μ 越大，电磁波的频率 f 越高，则电磁波衰减越快。

良导体的电导率在 10^7 数量级，随频率提高，电导率 σ 将很大，因此良导体中的电磁波只能存在于导体表面很薄的一层中，该现象即趋肤效应，可以用趋肤深度 δ 来定义：

$$\delta=\frac{1}{\alpha}\approx\sqrt{\frac{2}{\omega\mu\sigma}} \qquad (16.6\text{-}9)$$

铜在不同频率下的透入深度见表 16.6-3。从表中可见，一般 4～6 μm 厚度的良导体铜在大于 1 MHz 的中、高频段有很好的电磁屏蔽性能。

表 16.6-3　铜在不同频率下的透入深度

f	50 Hz	1 MHz	30 GHz
δ/mm	9.35	0.066	0.000 38

电、磁介质材料可以分别用自由空间部分及各自材料本身部分的电磁特性来加以描述，导电媒质和磁性媒质的电磁性质可表示为如下的复数形式：

$$\tilde{\varepsilon}=\varepsilon'-j\varepsilon'' \qquad (16.6\text{-}10)$$

$$\tilde{\mu}=\mu'-j\mu'' \qquad (16.6\text{-}11)$$

式中，ε' 和 μ' 分别表示媒质的介电常数和磁导率；ε'' 和 μ'' 分别表示媒质传导、极化和磁化过程中的损耗因子。

2.2.1　电磁波屏蔽原理

屏蔽是利用屏蔽体来阻挡或减小电磁能传输的一种技术，是抑制电磁干扰的重要手段。电磁场理论的观点认为，有两个电磁场，在其分界面上存在有物体，如果因该物体的存在而能将这两个电磁场看成是相互独立存在的，那么这两个相互界面就被称为屏蔽，而对分界面上所存在的物件，就称为屏蔽体。屏蔽有两个目的，一是限制内部辐射的电磁能量泄漏出该内部区域，二是防止外来的辐射干扰进入某一区域。屏蔽作用是通过一个将上述区域封闭起来的壳体实现的。关于屏蔽的作用机理，其通常的解释是利用屏蔽体的反射、衰减等使得场源所产生的电磁能流不进入被屏蔽区域。

当频率较低并且位于干扰源附近时（近场条件），随不同特性的干扰源，电场分量和磁场分量有很大的差别：

1）高电压，低电流干扰源，近场以 E 为主；

2）低电压，高电流干扰源，近场以 H 为主。

当频率较高时或在远离干扰源处，电磁波以平面波的形式存在。电场屏蔽是为消除或抑制由于电场耦合引起的干扰。电场包括静电场和交变电场。对于电磁场的屏蔽，主要依靠屏蔽体的反射、吸收作用。

1）反射　主要是由于介质（空气）与金属的波阻抗不一致引起的。二者相差越大，反射损耗越大；

2）吸收　由电损耗、磁损耗及介电损耗等组成。这些损耗转化为热消耗在屏蔽体内，从而达到阻止电磁辐射和防止电磁干扰的目的。

如图 16.6-2 所示，电磁波在屏蔽体表面及体内的吸收、反射情况。当入射电磁波遇到屏蔽体后，由于两者波阻抗不一致而使一部分电磁波被反射回空气介质中，另一部分穿透进入屏蔽体。这部分电磁波因屏蔽体在电磁场中产生的电损耗、磁损耗及介质损耗等而消耗部分能量，即部分电磁波被吸收，剩余电磁波在达到屏蔽体另一表面时同样由于阻抗不匹配，使部分电磁波反射回屏蔽体内，形成在屏蔽体内的多次反射，剩余部分穿透屏蔽体进入空气介质。

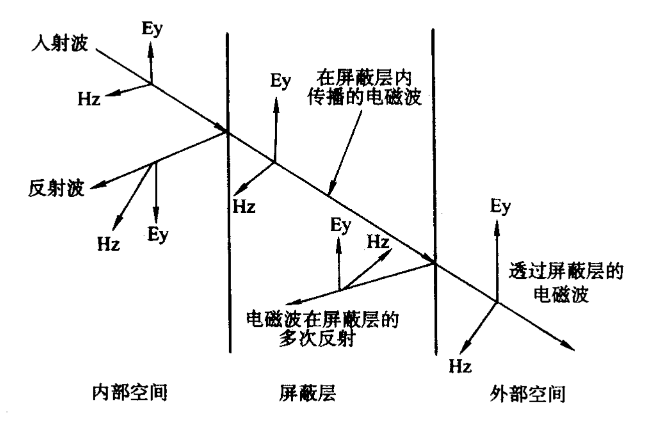


图 16.6-2　电磁波屏蔽原理

电磁波的传播形式与光相类似，当遇到屏蔽材料时，就会产生反射、吸收和透射。电磁波屏蔽就是用导电或导磁体的封闭面将内外两侧空间区域之间进行电磁性的隔离，以控制电场、磁场和电磁波由一个区域向另一个区域的感应和辐射，使从一侧空间传输到另一侧空间的电磁能量被抑制到微量，这种抑制效果称为屏蔽效能即 SE（Shielding Efficiency）。具体讲，就是用屏蔽体将元部件、电路、组合件、电缆或整个系统的干扰源包围起来，防止干扰电磁场向外扩散；用屏蔽体将接收电路、设备或系统包围起来，防止它们受到外界电磁场的影响。屏蔽的结果使电磁波的能量被屏蔽体表面吸收或反射后而使其传导受阻，电磁波能量得到衰减，衰减程度的大小表示了屏蔽效能的好坏，它以分贝（dB）表示的值是用式（16.6-12）求出的。分贝值越大，表明屏蔽效果越好，屏蔽效果的具体分类如表 16.6-4 所示。其中，30～

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

60 dB为中等屏蔽效果，可用于一般工业或商业用电子设备；60~90 dB屏蔽效果较高，可用于航空航天及军用仪器设备的屏蔽；90 dB以上的屏蔽材料则具有最佳屏蔽效果，适用于要求苛刻的高精度、高敏感度产品。根据实用需要，对于大多数电子产品的屏蔽材料，在30~1 000 MHz频率范围内，其SE至少达到35 dB以上（相对应的体积电阻率 ρ_v 在 $1\ \Omega\cdot cm$ 以下），就认为是有效的屏蔽。

$$SE_T = 20\lg\left(\frac{E_i}{E_t}\right) = 20\lg\left(\frac{H_i}{H_t}\right)\ (\mathrm{dB}) \qquad (16.6\text{-}12)$$

式中，E_i（H_i）和 E_t（H_t）分别为某点在设置屏蔽前、后的电场强度（磁场强度）。

表16.6-4 电磁屏蔽效果分级标准

SE/dB	0	10以下	10~30	30~60	60~90	90以上
屏蔽效果	无	差	较差	中等	良好	优

当电磁波入射到屏蔽材料时，会发生吸收、反射、衍射、透射和折射（内反射）。根据谢昆诺夫（Schelkunoff）电磁屏蔽理论，由式（16.6-12）给出的屏蔽效能可分解为三部分之和，即反射损失、吸收损失和多次反射损失。这些因素加起来给出式（16.6-13）：

$$SE_T = 20\lg\left(\frac{E_i}{E_t}\right) = SE_R + SE_A + SE_M \qquad (16.6\text{-}13)$$

式中，SE_R 为由表面反射引起的电磁波能量的反射损耗；SE_A 为由当电磁波通过屏蔽材料时电磁波能量的吸收损耗；SE_M 为电磁波在屏蔽材料内部多次反射过程中的损耗。

1）吸收作用　由于只有在电磁波穿越屏蔽体时才出现吸收损耗，以及 E/H 值决定于屏蔽材料的阻抗，所以，吸收损耗与穿过屏蔽体的电磁波类型无关，仅由下式决定：

$$SE_A = 1.31d\sqrt{f\mu_r\alpha_r} \qquad (16.6\text{-}14)$$

式中，μ_r 为屏蔽材料的比磁导率（相对于空气）；α_r 为屏蔽材料的比电导率（相对于铜，铜的电导率 $\sigma = 5.8\times10^5$ S/cm）；f 为电磁波的频率，Hz；d 为屏蔽材料的厚度，cm。

2）反射损耗　屏蔽体表面的反射损耗不但与屏蔽材料的表面阻抗有关，也与波阻抗的大小及屏蔽体到辐射源的距离有关，其中波阻抗的大小又与辐射源的类型有关。对于平面波辐射源：

$$SE_R = 168 - 10\lg(f\mu_r/\alpha_r) \qquad (16.6\text{-}15)$$

由于平面波在自由空间传播时，波阻抗为一常数并等于 $377\ \Omega$，所以式（16.6-15）所表示的平面波场的反射损耗与辐射源到屏蔽体的距离无关。

3）内部反射　电磁波在传播中遇到阻抗不连续界面时，一部分能量为界面所反射，另一部分能量则穿过界面进入屏蔽体内，并在材料内部连续向前传播，同时在传播中不断为屏蔽材料所衰减。只有那些经过材料衰减后，仍然剩余的能量才能到达材料的另一表面。然后一部分能量越出材料表面，另一部分为后一表面所反射，重新折回到屏蔽体内部，形成所谓内部反射。这种内部反射，在屏蔽体对电磁能的吸收衰减比较大，如当 SE_A 在15 dB以上时，SE_M 可以忽略不计。此时式（16.6-13）可表示为：

$$SE_T = SE_R + SE_A \qquad (16.6\text{-}16)$$

$$SE_T = 168 - 10\lg(f\mu_r/\alpha_r) + 1.31\sqrt{f\mu_r\alpha_r} \qquad (16.6\text{-}17)$$

式（16.6-16）、式（16.6-17）假定了屏蔽材料是无限平面，而且忽略了 μ_r 和 α_r 的频率依赖性，对此在用这些公式时必须予以注意。

由式（16.6-13）可知，对于银、铜、铝等良导体，α_r 大，则 SE_R 值大，即在高频电磁场的屏蔽作用主要取决于表面反射损耗，且金属的 α_r 越大，屏蔽效果越好；而对于铁和铁镍合金等高磁导率材料，μ_r 大则 SE_A 值大，这表明当屏蔽材料衰减的是低频电磁场时，吸收损耗将起主要作用。因此，凡作低频屏蔽的导电层必须具有良好的电导率和磁导率，并且要有足够的厚度。

方程（16.6-13）中的各项还可以表示为：

$$SE_R = 20\lg|1+n|^2/4|n| \qquad (16.6\text{-}18)$$

$$SE_A = 8.686\alpha l \qquad (16.6\text{-}19)$$

$$SE_M = 20\lg|1-\exp(-2\gamma l)(1-n)^2/(1+n)^2| \qquad (16.6\text{-}20)$$

式中，α 为吸收系数；n 为复折射率；l 为屏蔽材料的厚度。对于横向电磁波，α 实际上由式（16.6-21）给出：

$$\alpha = (2\pi/\lambda_0)\sqrt{(|\varepsilon'|/2)(\sqrt{1+\tan^2\delta}\mu_1)}$$
$$= \omega|\varepsilon'|^{1/2}/(\sqrt{2}c[1+\tan^2\delta)^{1/2}\mu_1]^{1/2} \qquad (16.6\text{-}21)$$

式中，λ_0 为波长；ε' 为介电常数的实部；负正号分别对应于正的或负的 ε'；$\tan\delta = \varepsilon''/\varepsilon' = \sigma/(\omega\varepsilon'\varepsilon_0)$，其中 ε'' 是介电常数的虚部，ω 是角频率，ε_0 是真空介电常数。

从式（16.6-18）~式（16.6-21）可以看出，SE_T 可通过，n 和 l 来调节。SE_T 的本征参数是由 ε' 和 σ 决定的 α 和 n。ε' 和 σ 越高，材料的屏蔽效能越高，材料的厚度是一个非本征参数，可以用来控制 SE_A 和 SE_M。以前在估算高导电金属和聚合物（$\tan\delta \gg 1$）的 SE 时，主要考虑 σ 的重要性，因此，SE 不包括 ε'。例如 α 可以近似为 $\sqrt{\omega\mu\sigma/2}$，在这里 μ 为磁导率，$n \cong (1+i)\sqrt{\sigma/(2\omega\varepsilon_0)}$。然而，当 $\tan\delta \gg 1$ 时，在计算 α 和 n 时必须考虑 ε' 和 σ。

电磁场与屏蔽体的相互作用也可以是辐射源到屏蔽体的距离的函数，有两种情况：远场屏蔽和近场屏蔽。当辐射源与屏蔽材料之间的距离 $r > \lambda/2\pi$ 时（λ 为辐射源的波长），这就属于远场区域，此时所有的电磁波表现为均匀的平面波，因此可将均匀的电磁平面波屏蔽理论用于远场屏蔽。如果 $r < \lambda/2\pi$，在屏蔽体内产生不均匀的电磁场，近场效应占优势，可以应用基于电场或磁场偶极子贡献的近场屏蔽理论。

上述屏蔽效能公式比较复杂，实际上按近场理论进行分析时，Colaneri 和 Shacklette 推导出了薄片样品的屏蔽效能表达式为：

$$SE_T = 20\lg[cZ_0\sigma d/(2\omega r)]\ (\mathrm{dB}) \qquad (16.6\text{-}22)$$

按远场理论进行分析，导电薄片样品的屏蔽效能可按表达式（16.6-16）计算：

$$SE_T = 20\lg[1+Z_0\sigma d/2] = 20\lg\left[1+\frac{Z_0}{2R_s}\right]\ (\mathrm{dB}) \qquad (16.6\text{-}23)$$

式中，$c = 2.998\times10^8$ m/s 为光速；Z_0 为自由空间的波阻抗（$377\ \Omega$）；σ 为材料的电导率；d 为材料的厚度；ω 为角频率；R_s 为表面电阻；r 为辐射源到屏蔽体的距离。在常用的"盒子"法测量中，Colaneri 和 Shacklette 定义了辐射源到屏蔽体的有效距离值为 3.95×10^{-2} m，在估算屏蔽效能时可以使用这个值。从式（16.6-22）可以看出，近场屏蔽效能随着频率增大而下降。而从式（16.6-23）可以看出，按照远场屏蔽理论，屏蔽效能与频率无关，这是因为满足了厚度小于趋肤深度（$d \ll \delta$，δ 为趋肤深度）的条件，因此趋肤深度 δ 可由式（16.6-9）计算。

2.2.2 电磁波屏蔽材料及结构分析

根据电磁屏蔽理论，对于不同的屏蔽要求，对屏蔽材料

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

的性能和结构进行设计，达到如下目的。

1）综合电磁屏蔽　采用适合低频磁场、恒流磁场，高频平面波的高 μ 材料和适合静电场、低频电场平面波的高 σ 材料进行组分复合和层状复合，在低频时，平面波条件已不适用，对低频的电场屏蔽很容易，困难的是对低频磁场的屏蔽。因此要采用高 μ 的材料作为低频磁场的屏蔽体，靠吸收损耗达到屏蔽目的。当频率较高时，一般满足平面波条件，反射损耗起主要作用，高 σ 材料的屏蔽性能好。当频率很高时，吸收损耗起主要作用，高 μ 的材料屏蔽性能高。

例如，高 σ 和低 μ 的铜主要靠反射起屏蔽作用，对于低频磁场，反射损耗非常小，几乎无反射，在厚度为 30 μm 时，对于 50 Hz 频率电源的磁场完全透明，屏蔽性能 $SE=0$ dB。如果要求对于 50 Hz 频率电源的磁场屏蔽性能达到40 dB，厚度必须达到 10 mm 以上。显然，用这样厚的铜材料作为低频磁场的屏蔽是过重和不经济的，其他高 σ 和低 μ 的金属如金、银和铝结论相同。

2）低反射、高吸收　基本方法是采用 $\mu\sigma$ 值大的材料；采用电介质材料作为过渡层，使电磁波在其中波阻抗与在空气中的波阻抗相匹配，降低反射；利用特定材料的共振损耗，达到对特定频段的全吸收（如铁氧体材料），制备兼具有电损耗（导电）、磁损耗（磁性材料）、介电损耗（电介质）的材料。

为了达到低反射，高吸收和展宽频带的目的，在雷达吸波材料领域，主要有以下几个方面的理论研究结果。

① 波阻抗匹配　描述电磁波在媒质内传播的一个重要参数是传播常数 $\tilde{k}$，

$$\tilde{k}=\frac{\omega}{c}\sqrt{\tilde{\mu}\tilde{\varepsilon}}=\beta-\mathrm{j}\alpha \tag{16.6-24}$$

式中，α 为衰减常数，表征电磁波在媒质中的衰减程度，α 越大波的衰减越大，β 为相位常数。

依据 Maxwell 方程及边界条件可知，当电磁波垂直入射时，材料界面的复反射系数为：

$$\tilde{R}=\frac{\sqrt{\tilde{\mu}}-\tilde{\varepsilon}}{\sqrt{\tilde{\mu}}+\tilde{\varepsilon}} \tag{16.6-25}$$

反射损耗为 0，则要求 $\tilde{R}=0$，即：

$$\sqrt{\frac{\tilde{\mu}}{\tilde{\varepsilon}}}=1 \tag{16.6-26}$$

上式即为波阻抗匹配的条件。如果材料在某频段具有足够大的 ε'' 和 μ''，使 α 足够大，当波从材料表面进入，经过一定距离的衰减，到达导体表面时已被衰减完，没有能量再反射回来，因而就获得了在这个频段内的低反射材料。

但由于 $\tilde{\mu}$、$\tilde{\varepsilon}$ 都是频率的函数，并受各种因素的影响，要在一个频段范围内实现 $\tilde{\mu}=\tilde{\varepsilon}$ 是非常困难的，需要在材料和电磁波的交互作用机理上进行更加深入的研究。

② 输入阻抗匹配　假如电磁波进入材料而到达导体表面没有被完全衰减掉，则有反射存在。根据传输线理论，反射系数为：

$$\Gamma=\frac{Z_m-1}{Z_m+1} \tag{16.6-27}$$

Z_m 为材料的归一化阻抗，其表示为：

$$Z_m=\sqrt{\frac{\sqrt{\tilde{\mu}}}{\sqrt{\tilde{\varepsilon}}}}\tanh\left(\mathrm{j}\frac{2\pi}{\lambda}\sqrt{\tilde{\mu}\tilde{\varepsilon}}t\right) \tag{16.6-28}$$

t 为材料的厚度，λ 为波长。如果完全吸收，$\Gamma=0$，则必须 $Z_m=1$，即：

$$\sqrt{\frac{\sqrt{\tilde{\mu}}}{\sqrt{\tilde{\varepsilon}}}}\tanh\left(\mathrm{j}\frac{2\pi}{\lambda}\sqrt{\tilde{\mu}\tilde{\varepsilon}}t\right)=1 \tag{16.6-29}$$

当满足 $\left|\mathrm{j}\frac{2\pi}{\lambda}\sqrt{\tilde{\mu}\tilde{\varepsilon}}t\right|\ll1$ 时，有 $\tanh\left(\mathrm{j}\frac{2\pi}{\lambda}\sqrt{\tilde{\mu}\tilde{\varepsilon}}t\right)=\mathrm{j}\frac{2\pi}{\lambda}\sqrt{\tilde{\mu}\tilde{\varepsilon}}t$，从而得到 $\mu'=0$ 和 $\mu''=\dfrac{\lambda}{2\pi\sqrt{t}}$。这就是输入阻抗匹配条件。由于材料厚度 t 不随频率而变化，所以匹配条件所要求的 μ' 和 μ'' 在如图 16.6-3 所示的磁谱曲线中，只要频率高于某一频率 f_m，上式的输入阻抗匹配条件就能得到满足，即对于某一材料，当电磁波频率 f 达到某一频率 f_m 以后，电磁波会被材料无反射地全部吸收。

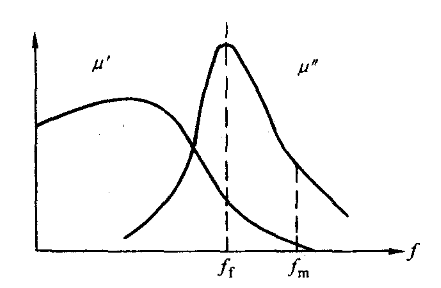


图 16.6-3　磁谱与匹配频率条件

输入阻抗匹配在吸波材料领域的应用很广泛，目前这类材料多采用软磁铁氧体，如 MnZn、NiCuZn、MgCuZn、NiMg-Zn 以及六角晶系软磁铁氧体材料，使用厚度在 5~10 mm。

某文献研究了铁氧体/铁氧体层状复合和铁氧体/介电材料层状复合对输入阻抗的影响规律：

$$Z_{in(2)}=(C\mu_1d_1+C\mu_2d_2)\ Z_0 \tag{16.6-30}$$

式中，$Z_{in(2)}$ 为两层复合材料的输入阻抗（下同）；Z_0 为空间波阻抗；d_1 和 d_2 分别为铁氧体 1、2 的相对磁导率和厚度，其中 $C=\mathrm{j}\ (2\pi/\lambda)$。

研究结果如下（只考虑磁损耗，忽略了介电损耗的影响）：

a）铁氧体/铁氧体层状复合　通过调整电磁参数和材料厚度（厚度为几个 mm），可以在频率范围 50~1 400 MHz 内，提供≥20 dB 的吸收损耗。

b）铁氧体/介电材料层状复合　在低频段，介质材料对吸收损耗没有贡献，但在频率较高时，随着介质层厚度的增加（厚度为几个 mm），可以提高复合材料的吸收损耗。

对于电磁波屏蔽材料，大多数厚度不能做得很厚，目前单一的材料很难满足电磁波频段的低反射，高吸收要求，因此同样需要在材料结构设计方面进行系统的研究。

在吸波材料领域，还有一种展宽吸波材料频带（提高损耗）的方法，就是结构设计。这种方法对低反射、高吸收电磁波屏蔽材料的功能设计有很重要的指导意义。

③ 吸波材料结构设计　一种是阻抗渐变设计，阻抗从前板到后板由高到低变化，最佳的吸波性能靠调节阻抗的变化规律来获得。这类设计典型的有多层 Dallenbach 组合体、Jauman 吸收体、电路模拟型吸波材料、电阻卡型吸波材料等，国外也有这一类的专利报道。并有文献研究了在微波频段密度梯度复合材料（由塑料、炭黑、金属纤维等按不同的成分呈梯度设计）能有效地降低反射损耗，并用试验进行了验证（频率为 11.6 GHz）。

另一类是已知材料的电磁参数，通过计算机进行优化设计，以获得最大的吸收损耗和较宽的频段。这一方面国内外的研究较多。

从上面的分析可知，在雷达吸波材料领域，主要研究了吸波性能与电磁参数的关系，复合等效电磁参数的理论模型研究和实验规律总结，电磁参数与填料的成分、种类、结构和形状等的关系。这方面的研究较多，但大多数集中在高频吸波材料领域，没有研究小于 1GHz 的电磁波领域的规律，在不同的频率下，材料与电磁波的交互作用是不一样的，尤

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

其在小于 1GHz 的频段，其作用机制是相当复杂的。同时在理论模型方面，没有一个统一的模型，针对不同的材料有不同的理论；在某种材料中总结的实验规律，不具有普遍性。原因是目前还未彻底搞清各种影响因素，如成分、微结构，形状、粒度、长径比等对分子极化、磁化或电子传导等的影响规律。

2.3　电磁波屏蔽复合材料的研究现状

早在二次世界大战期间，美，英，德等国出于各自的军事目的，针对雷达电子侦察和反侦察，就开始对电磁波吸收材料进行大量的探索工作。到现在，国外对电磁波屏蔽材料已经进行了系统的，全面的研究，无论在理论上还是屏蔽材料产业化上都有研究报导。但由于屏蔽材料涉及国家的核心机密，关于屏蔽材料的具体细节上，几乎每个国家都将其保密。因此，屏蔽材料的研制不同于其他材料的研究，它的技术性很强，能参考的具体方法不多。

2.3.1　电磁波屏蔽理论研究现状

在理论方面，国外分别从屏蔽的基本理论，磁屏蔽理论、层状屏蔽理沦、吸波材料阻抗匹配设计理论，屏蔽材料结构设计理论等方面进行了较为详细的研究，他们的理论大多结合着不同的屏蔽材料及材料结构设计，理论与材料的具体应用结合得很紧密。国内在这一方面的研究差距不大，在层状设计、吸波材料设计等方面也有详细的报道，但大多数集中在吸波材料方面，在吸波材料中理论与材料结合得很紧密。关于屏蔽材料研究的文献中应用的基本理论大多是引用现有的，没有创新；屏蔽材料结构设计方面仅见吴世伟、韩放，李德举等人的研究，但几乎没有与具体材料相结合。

对材料电磁参数即介电常数和磁导率研究表明，电磁参数的变化规律对吸波材料的结构设计有很大的影响，同样电磁参数对电磁波屏蔽材料的功能设计也有很大的影响，下面将国内外在这两方面的研究状况综述如下。

作为研究微粒子复合体系介电特性的有效媒质理论，在光波频段，应用最多的是 Maxwell - Garnett 理论和 Bruggeman 理论，曹晓晖等对其进行了进一步的修正，考虑了微粒形状对复合介电常数的影响，文献运用统计的方法研究了静态场下和高频下的塑料与陶瓷材料、导电纤维复合体系的有效复合介电常数。贾宝富等由强扰动理论推出颗粒混合媒质的等效介电常数和等效磁导率公式，并从理论上得出吸收剂粒子最佳形状为盘状。Neela Kanta 等给出一计算导电材料/介质基体复合的等效介电常数的公式，并研究了在 TiO_2 陶瓷基体中掺入导电介质（主要用于需要抗高温环境的 EMI 屏蔽材料）的等效介电常数，并用实验在 500 MHz ~ 1 GHz 频段对相关理论进行了验证，研究了 FFP 复合吸波材料的等效介电常数和等效磁导率，其结果是复合材料的等效介电常数和等效磁导率，可由单体材料的介电常数和磁导率及组分进行调节。刘述章等利用附加极化场的办法来计入偶极子间的复杂的相互作用，导出了多层介质的椭球粒子的随机混合媒质的等效电磁参数的公式，并以 Al 粒子和羰基 Fe 粒子为例，对公式进行验证，吻合良好。Voet 等从实验中发现金属粒子的形状对导体/介质复合材料的介电常数起重要的作用，当金属粒子的形状离球形越远，混合物的介电常数越大。王相元等用准开路短路法测量微波频率下的复介电常数和磁导率，并用这种理沦推导出微波频率下层复合的等效介电常数和等效磁导率，但这种方法不适用频率小于 1GHz 的电磁波频段；并且研究了吸波材料电磁参量与吸收剂的关系，并用实验的方法得出了羰基 Fe、铁氧体和超细 Fe 粉等复合吸收的函数关系。盛玉宝等认为，提高 μ'、$\tan\delta_m$ 和 $tg\delta_c$，降低 ε'，是吸收剂研究的主要方向，对铁氧体来说，主要是提高 μ'和 $\tan\delta_m$，对超细粉、羰基铁粉等材料，主要是降低 ε'，提高 $\tan\delta_c$。

2.3.2　国外电磁波屏蔽复合材料研究进展

随着电磁理论的不断完善，人们对电磁波的认识不断加深。目前，欧、美等发达国家在屏蔽理论、结构设计、屏蔽材料等方面进行了广泛而深入的研究。其各种屏蔽产品，包括滤波器、金属箔片、金属丝网、涂料、屏蔽窗、衬垫、导电胶带等已广泛地应用于各行各业，其产品的屏蔽效果 SE (Shielding Effectiveness) 能满足各种不同场合的需要，从电磁兼容 EMC（Electromagnetic Compatibility）标准到 TEMPEST (Transient Electromagnetic Pulse Emanation Standard，即计算机及信息处理设备引起的瞬态电磁辐射及控制标准)。而且美国、日本、欧盟等国对电子产品的电磁发射都分别制定了相当严格的标准和实施细则。在防信息泄漏电磁屏蔽材料的研制和开发应用方面，美国走在了世界的前列。20 世纪 80 年代末，在美国已知生产 Tempest 产品的公司就已超过 20 家，年销售额近 4 亿美元，并以每年 40% 的增长率增长。西欧及北约各国以美国标准为范本，制定了自己的标准，开展了 Tempest 产品的研制和生产，其发展速度也很快。

屏蔽材料对电磁波的屏蔽从机制上来讲主要依靠屏蔽体的反射和吸收。现有的屏蔽材料大致可以分为三部分：①以反射损耗为主，②反射损耗和吸收损耗相结合，③以吸收损耗为主。

以反射为主的屏蔽材料主要是导电材料，如导电涂料，导电布，导电塑料，导电胶，各种镀层，导电衬垫，屏蔽玻璃，屏蔽窗，金属纤维，金属箔片等。种类齐全，国内外在这方面的研究很多，特别是国外，都已形成产业化，表 16.6-5 中列出了国外的部分屏蔽材料厂商及其产品。

表 16.6-5　国外的部分屏蔽材料厂商及其产品简介

公司名称	主要屏蔽产品
TBA（从事复合加工的主要国际公司）	Ni 涂料，Cu 涂料，热固性导电塑料
Bee 公司	Ni 涂料，Cu 涂料
Acheson Colloiden 公司	Ni 基涂料，Cu 基涂料
日本三菱人造丝	Ni 涂料，ABS 或 PBT/金属纤维
日本昭和电工	Cu 涂料，PP 导电塑料作芯的夹心导电模塑料
Cabot Belgium 公司	炭黑 - PP 系列导电模塑料
日本三菱化成	PP 超细炭黑导电模塑料
Battenfeld 和 Cabot Battenfeld	夹心导电模塑料（PS 或 ABS 导电塑料芯，PPO 等塑料作皮层）
Bayer 公司	ABS 和 PC 共混物/40wt%铝薄片
日本东芝化学	ABS/Cu 纤维，PPO/10（v）% Cu 纤维
日本阿隆化成	ABS、PP、PPO、PBT、PC/黄铜或铝
Phillips	高分子量 PPS/30wt%短纤维

续表 16.6-5

公司名称	主要屏蔽产品
LNP	PC 或尼龙 6－6/15%～40%涂 Ni 纤维，涂 Ni 填料，碳纤维不锈钢纤维的导电模塑料
Wilson－Fiberfil	工程树脂、聚醚砜和尼龙 6－6/不锈钢纤维
BIP	PC/2wt%不锈钢纤维（1 GHz）
SURREY ELECTRO－MATERIALS 公司（美）	Ni、Ag 导电涂料，金属编织丝网衬垫，屏蔽窗，铍铜合金指簧，导电橡胶，导电箔带，屏蔽金属网，导电法兰衬垫
DEVEX SA 公司（瑞士）	导电金属编织物，金属聚酯复合材料
CHOMERICS 公司（美）	导电塑料，导电涂料，导电粘结剂，导电橡胶，屏蔽通风窗，电缆屏蔽产品，网型衬垫
KANTEK INC 公司（美）	各种类型的电磁屏蔽窗
MAGNETIC SHIELD CORPORATION（美）	专门研究电磁兼容产品，NETIC 和 CO－NETIC 系列屏蔽合金材料，电缆屏蔽材料，CRT 泄漏防护窗，屏蔽室
Ferrishield 公司（美）	主要生产防泄漏材料，RFI/EMI 铁氧体吸波体（形状各异，频率在 10 kHz～1 GHz 内的数据电源线提供 EMI 屏蔽）
SCHLEGEL CORPORATION（美）	屏蔽衬垫和 I/O 屏蔽板
OMEGA SHIELDING PRODUCTS Inc.（美）	RF 衬垫，屏蔽条带等
Thorndike Corporation（美）	提供各种微波吸收材料产品及原材料
ELLARD INSTRUMENTATION LTD（美）	丙烯酸树枝系列屏蔽产品
LINCOLN PLATING COMPANY（美）	提供各种屏蔽镀层
HOT CELL SERVICES（美）	提供各种屏蔽窗，导电玻璃产品

第二类屏蔽材料（反射和吸收损耗结合）主要是指有一定磁性能的金属导电材料。如 Ni－Fe 合金，它既有导电性能，又有一定的磁性能，因此其吸收效果较好，这类材料主要用于低频磁屏蔽。其常用的是金属软磁材料如 μ-合金、坡莫合金、铁铝合金等，但这类材料的机械加工性能差，因此不适合作计算机防信息泄漏材料，目前比较广泛应用的是 Metglas、Co－Netic，AA 和 Netic Sa-6 等合金材料。这类材料由于是由金属软磁材料发展而成，因此国内外的研究都较详细。这类材料固有的缺陷是随着频率的升高，材料的磁导率逐渐降低趋于 1，因此在较高频率下磁导率对吸收损耗的贡献不大。在国外，有资料报道将磁屏蔽材料进行各向异性优化，并利用高温超导材料来提高磁屏蔽效能。

为了提高低频磁场的屏蔽效能，有关文献报道，采用导电体/强磁体/导电体三层设计，能显著提高屏蔽效能，其 SE 如表 16.6-6 所示。

表 16.6-6　铜/49 坡莫合金/铜三层复合屏蔽材料的屏蔽效能

频率/Hz	1 K	3 K	10 K	30 K	100 K	200 K	1 M	18 M	400 M	1G	10G
场	H	H	H	H	H	E	E	E	PW	PW	PW
SE/dB	35	55	78	95	114	>130	>130	>130	>120	>120	>110

第三种是低反射、高吸收屏蔽材料。这种材料主要用于高精密的电子仪器设备，因为在这类设备中，如果壳体内壁的反射太强，反射回的电磁波会对仪器设备本身造成干扰，从而影响设备的工作。这类材料，目前是电磁屏蔽材料界的难点，因为很难找到一种单一的材料，同时满足 $\mu\sigma$ 乘积大和 μ/σ 比值小，国内外关于这方面的研究报导很少。但在微波段的雷达吸波材料（4～20 GHz）方面有一些研究报道，可以作为本研究的借鉴。

2.3.3　国内电磁屏蔽复合材料研究进展

我国电磁波屏蔽研究的起步较晚，与国外差距较大。从 20 世纪 80 年代末期开始的防信息泄漏电磁屏蔽材料的研究，主要是针对频率 $f<1$ GHz 的屏蔽，集中在导电涂料、镀层、屏蔽窗、衬垫等方面，但屏蔽效果不理想，环境适应性较差。国内的导电屏蔽材料较好的有电子部 33 所，南京 734 所，已有小规模的屏蔽材料出售。这类屏蔽材料主要是材料的导电性能较好，磁导率为 1，反射损耗对屏蔽效能的贡献大，其屏蔽效能 SE 从 20～120 dB 不等，能满足从一般的屏蔽需要如建筑物、数据处理设备，到较高的屏蔽需要如 TEMPEST 要求。这类材料用途广泛。其主要问题是，如果要求达到较高的屏蔽效能则需要较高的成本，如对涂料来说就要使用 Ag 等贵重的金属材料，对导电塑料来说，则需要加入价格昂贵的金属纤维才能达到较高的屏蔽效能。国内报道了一种复合材料，是在铁氧体粉体上化学镀 Ni，只将其应用于雷达吸波材料领域，其实这种材料用于屏蔽材料估计也很合适，因为在较高的频率下，这种复合材料的磁导率降低不大，且具有较好的导电性能，在高频下由于铁氧体的吸收作用，其吸收性能也比较好。

国内屏蔽复合材料的用户长期依赖进口。但由于“Tempest 技术”的保密以及进口材料昂贵的价格，不仅花费国家大量的外汇，而且得不到较好的产品，影响我国电子产品的防信息泄漏和抗电子干扰能力。因此，我们必须大力加强屏蔽材料的研究开发，努力缩小与发达国家的差距，以尽快满足我国政治、经济、军事等方面对屏蔽材料的需求。

2.4　电磁屏蔽复合材料

2.4.1　金属非晶电磁屏蔽复合材料

对于高精度、高灵敏度的并且符合 TEMPEST 规范要求的产品应选用具有 90dB 以上屏蔽效能的屏蔽层。总的原则

是，应当用银、铜、铝等良导体作高频屏蔽物以取得最大的反射损耗，一般来讲，金属的相对导电率越高，其屏蔽效果就越好。屏蔽的衰减要求在低频时比在几兆赫以上的高频时更难达到，因此凡作低频屏蔽的导电层必须具有良好的电导率和高的磁导率，并且要有足够的厚度，常用硅钢和高磁导率的铁镍合金作低频磁屏蔽材料。但当厚度超过一定量时（一般在0.5 mm以上），金属屏蔽材料在加工过程中（包括焊接）就可能会产生局部内应力，而在实际生产中又不可能对这些薄弱部位全部进行退火处理，所以对低频屏蔽材料的厚度也有一定限制。鉴于此，俄罗斯中央黑色冶金研究院经试验成功地研制出非晶软磁合金电磁屏蔽材料，该材料在10 kHz～30 MHz范围内的屏蔽效果尤其良好。他们是借助于电沉积的方法使这种合金沉积在坡莫合金和钢板上，形成厚度一般是10～20 μm，拥有较高的电磁场衰变能力（H分量不小于60 dB，E分量不小于90 dB）的Ni－P非晶镀层。他们同时还研制了含有非晶合金纤维的复合材料，将非晶合金71KHCP（Co－Ni－Fe－B－Si系）纤维和铝（针状或片状）的组合物与有机黏合剂（主要是聚乙烯）通过热压的方法制成多层复合物。该复合物具有立体网状结构，在厚度为1～2 mm的条件下，在10～100 kHz范围内，磁场衰变不小于59 dB。

2.4.2　导电高分子复合材料

导电高分子材料按其组成和导电机理可分为本征型和复合型两种。本征型导电聚合物主要有：π共轭型，如聚乙炔、线型聚苯、面型高聚物等；金属螯合物型，如聚酮酞菁等；电荷转移配合物型，如聚阳离子CQ配合物。由于这类导电聚合物成本高，合成加工难，其应用范围受到限制，目前仍处于试验室研究阶段，而复合型导电高分子材料则已进入实际应用。

（1）导电高分子复合型塑料

电磁屏蔽用复合型导电高分子塑料的制造方法大致可分为两类：一类是在已成形塑料壳体的表面上涂覆一层导电膜，方法包括金属喷镀、真空镀、溅射镀、贴金属箔、湿法化学镀或电镀等，通常需要特殊的工艺设备；另一类是用导电填料分散复合法复合成导电塑料，方法是将导电填料与聚合物基体复合。目前有代表性的表面导电膜屏蔽材料的性能特点如表16.6-7所示，其中磁控溅射Cu/Ni膜的屏蔽值是在10 kHz～1 000 MHz范围内测得的，用其余的工艺方法得到的导电膜的屏蔽值是在30～1 000 MHz范围内测得的。

表16.6-7　表面导电膜屏蔽材料的性能特点

工艺方法	膜厚/μm	屏蔽值/dB
磁控溅射Cu/Ni膜	1.00～4.00	80～110
喷镀金属锌	50.80	60～120
双面化学镀Cu/Ni膜	1.27	60～120
真空镀Al	0.50～1.30	50～70
贴金属箔	35.00	70以上

从20世纪80年代开始，第二种方法开始普遍受到各国的关注，并有许多专利技术出现。该技术在美国、日本发展较快，在我国则刚刚起步。导电塑料可以使成形加工与屏蔽一次完成，便于大量生产，不会像导电膜那样一旦有一处破损，其屏蔽效果便会受到影响。影响导电高分子材料屏蔽效果的因素比较复杂，导电填料和基质的性质、形态，导电填料在聚合物基体中的填充量和分散程度等，均与导电高分子材料的屏蔽效果密切相关。由于高填充量的粉末导电填料会使塑料的力学性能下降，因此，一般使用纤维状、球状、网状、树枝状或片状的填料制造导电塑料。目前，国外开发的有代表性的导电塑料如表16.6-8所示。

表16.6-8　导电塑料及其电磁屏蔽性能

导电填料	塑料	屏蔽效能/dB	生产厂家
Al	聚碳酸酯、ABS混料	45～65（0.5～960 MHz）	美国Mobay Chemical
Fe纤维	尼龙6、聚丙烯、PP、PC	60～80	日本钟纺公司
不锈钢纤维	聚氯乙烯	40	美国
Cu纤维	聚苯乙烯	67（100 MHz）	日本日立公司
镀镍石墨纤维	ABS树脂	80（1 000 MHz）	美国氰胺公司
超细炭黑	PP	40（1 000 MHz）	日本三菱人造丝公司

（2）导电涂料

早在20世纪初，有人就用金属胶体溶液和含石墨导电填料的易挥发的溶液涂覆物体的表面，使它具有导电性。随着醇酸树脂、丙烯酸树脂、聚氯乙烯、聚苯乙烯等合成树脂的出现，以合成树脂为主要成膜物质的导电复合涂料不断出现。1957年日本开始生产银系、碳系导电涂料。由于银的价格昂贵，碳的导电性差，在1983年又开发了镍系和铜系导电涂料。其中，镍－丙烯酸体系导电涂料最为常用，是日本和欧、美等国市场上的主导产品，其屏蔽值大都在30～60 dB水平，连续使用温度一般在－50～100℃之间。我国在这方面的研究开始于20世纪50年代，但仅限于电阻率较高、防静电的涂料。国内电磁屏蔽用导电涂料的研究，20世纪80年代末才开始起步，目前国内一些单位在这方面已取得了一定的研究成果，如四川大学研究出的系列电磁屏蔽涂料，已通过鉴定并得到应用；北京市印刷技术研究所也研究出了性能稳定的铜系导电涂料，具有良好的电磁屏蔽效果。

目前大多数电子设备都以价廉物美的ABS、PS、PPO等工程塑料为机壳，而塑料机壳对1 000 MHz以下的电磁波几乎是"透明"的。为了使其具有抗电磁波辐射干扰和防信息泄漏的能力，必须对其进行电磁波屏蔽处理。塑料机壳金属化、导电化是合适的技术对策。采取的方法一是在塑料机壳成形时，将导电填料与树脂混炼，制成导电塑料，这种塑料的导电性与导电填料的性质和形状有关，与导电填料的加入量成正比。但大量导电填料的加入在提高塑料导电性的同时，也导致其物理性能的下降，塑料成形性变差，难以制成复杂形状，且影响塑料外观，加之导电塑料的导电性有限，用作机壳时屏蔽效果一般都不理想。方法二是在成形的绝缘塑料表面覆盖一层导电膜，例如涂覆导电涂料、金属溅射、真空金属镀铝、电镀或化学镀金属膜、粘贴金属箔。

在选择具体的屏蔽方法时，一般要综合考虑屏蔽效果、成本、操作难易程度等因素。表16.6-9是不同方法得到屏蔽材料的性能比较。从比较中可以看出，导电涂料因为具有价格低廉，工艺简单（可喷涂、刮涂、刷涂等），无需特殊设备就能实现涂覆工艺的自动化，适应比较复杂的外壳形状等优点，在各种工程塑料机壳屏蔽方法中最受青睐。

表 16.6-9　各种塑料外壳屏蔽方法和性能

屏蔽方法	材料	膜厚/μm	表面电阻 /Ω·cm
导电涂料	银	15	0.06～0.1
	镍	50	0.3～0.5
	银－铜	30	0.1～0.2
	铜	40	0.2～0.3
金属溅射	锌	70～100	0.05～0.2
电镀或化学镀	铝或铜	0.1～30	0.01～0.1
金属箔	铜	35	0.01
导电塑料	铝，铜－锌，碳纤维		2～500

导电涂料是一种功能性涂料，它是导电糊（导电墨、导电黏合剂、导电涂料）中的一种，既有一般涂料的特性，又具有普通涂料所没有的导电功能。导电涂料的开发应用较早，1949 年，银系、碳系导电涂料已在美国公开报道。20 世纪 50 年代，日本继续开发出了自己的导电涂料。然而，导电涂料的广泛应用和迅速发展还仅仅是近十来年的事。根据其组成和导电机理，导电涂料可分为本征型导电涂料和掺合型导电涂料两类。本征型导电涂料是以本征导电聚合物为成膜物质所制成的导电涂料，如近几年来所报道的聚乙炔、聚苯硫醚、聚吡咯，聚噻吩，而目前这些导电聚合物因为不溶、不熔、加工困难仅限于实验室研究中，实际应用尚有差距。目前导电涂料主要是掺合型导电涂料，掺合型导电涂料一般以绝缘高聚物为成膜物质，以具有良好导电性能的金属或非金属微粒为介质，经混合分散后，制成可施工的涂料，喷涂或刷涂于塑料机壳的表面，在一定温度下固化成膜，从而赋予塑料机壳特殊的电磁屏蔽功能。目前，国外根据不同的要求，应用较多的有镍系、银系、碳系、镍系和铜系导电涂料（性能如表 16.6-10 所示），其中银系的导电性最高，体积电阻 ρ_v 可达 10^{-4}～10^{-5} Ω·cm，具有优良的屏蔽性能，但由于其价格昂贵又易发生银向表面的迁移问题，除在特殊要求的领域外，一般应用不多。碳系虽成本低廉，但导电性较差，体积电阻 ρ_v 为 10^{-2}～10^{-3} Ω·cm，一般用作防静电涂层，很少用作电磁屏蔽涂层。铜系导电涂料的导电性也高，体积电阻 ρ_v 可达 10^{-4} Ω·cm，但由于铜易氧化的问题，其导电稳定性不佳，应用也受到一定限制。镍系导电涂料是 20 世纪 70 年代初由美国首先开发的，起初是一种军用特殊涂料，目前已广泛应用，仅 1986 年，美国镍系导电涂料的消耗就达 1 500～2 000 t。镍的氧化问题比铜轻得多，其稳定性完全可以满足应用要求，在电磁屏蔽涂料中占有较大的比重。

表 16.6-10　几种导电涂料的性能比较

导电涂料分类	主要材料	优　点	缺　点
镍系导电涂料	镍粉	导电性好、价格合理	
铜系导电涂料	铜粉	导电性好、价格合理	易氧化
银系导电涂料	银粉	导电性好	价格高
碳系导电涂料	炭粉	价格低	导电性差
银铜复合系导电涂料	银铜复合粉	导电性好	价格较高

复合型导电涂料的导电机理比较复杂，其导电性受导电填料的种类、大小、形状、含量、成膜树脂的种类以及固化条件的影响。目前，对金属系电磁屏蔽导电涂料的研究关键在于如何更好地解决铜粉和镍粉的抗氧化性和涂料在储存过程中的金属填料的沉降问题。另外，该领域的一个潜在的重要趋势就是水性涂料的开发，在这方面已经出现了许多性能优异的以金属镍作为填料的配方，因为这种金属在很大的 pH 值范围内都具有优良的防腐性能，但目前这种涂料尚未进入工业化生产阶段。

2.4.3　导电复合胶黏剂

导电复合胶黏剂是一种固化后具有一定导电性能的特殊的胶黏剂，它可以将同种或不同种的导电材料连接在一起，使被连接的材料间形成电的通路。导电胶黏剂是通过在绝缘的胶黏剂中加入导电粒子（如金、银、镍、铜、铜合金、炭黑和石墨粉末等）配制合成的。可用的胶黏剂种类很多。一般常用热固性的环氧胶黏剂。可用的导电粒子也很多，但目前仍以银粉为主。银粉胶黏剂存在由于银分子迁移造成短路和银价格昂贵的问题。镍、炭黑和石墨等在性能或使用上也存在着不宜使用的问题，而铜或铜合金的价格却仅为银的十分之一左右，因此，尽管它的导电性能略低于银粉的，但开发研制铜或铜合金导电胶黏剂仍具有明显的社会效益和经济效益。

目前国内电子行业的一家研究所正在从事这方面的研制工作，已开发出了 GSD－T 型环氧铜粉导电胶黏剂。其中 GSD－T_1 环氧铜粉导电胶黏剂的综合性能是非常优异的，特别是它具有较好的不均匀扯离强度和 180°剥离强度，同时还具有较好的耐热老化、湿热老化性能，达到了结构胶黏剂的指标，但这类环氧铜粉导电胶黏剂目前还处于试验室研制阶段，要使其真正得到应用，还需做大量的工作。

2.4.4　纤维织物类复合材料

电磁屏蔽纤维织物材料在 20 世纪 80 年代主要采用的是普通布化学镀金属化合物织物、普通布电镀金属化合物织物、普通化纤络合铜纤维织物、碳纤维与普通纤维混纺织物及金属纤维无纺布等。至 20 世纪 90 年代则主要是采用导电纤维加成电化学织物。上述这些纤维织物，由于诸多因素的制约，还存在着许多技术缺陷：怕揉搓、拉伸、洗涤、或屏蔽性能不持久等。碳纤维由于具有密度小、比强度高、导电性良好等特点正受到从事电磁屏蔽复合材料研究人员的重视。普通的碳纤维可以借助特殊的工艺处理方法，通过改善碳纤维的电磁性能而使屏蔽效能得到进一步的提高。这些方法包括在碳纤维表面包覆金属、镀覆 SiC、沉积石墨炭粒，以及将碳纤维原料与其他的成分混合制成复合碳纤维等，其中碳纤维表面沉积或镀覆炭粒或 SiC 膜是碳纤维电磁改性的常用方法。

德国 BASF 公司曾研制成功一种表面镀有 SiC 的碳纤维，在频率为 500 MHz 时，屏蔽效能可达 48 dB。日本一研究所采用沉积聚合的新工艺得到了表面沉积有一层石墨炭粒的碳纤维，其导电率提高了 100 倍，研究人员认为此种纤维在电磁屏蔽应用方面有很大潜力。国外曾报道过，通过一定的工艺，可将铁系金属粉末混入碳纤维、碳化硅纤维中制备复合材料。该复合材料可用于电磁屏蔽方面，而且其复合纤维质地柔软、强度高，可交织成各种复杂的形状。

据最新报道，国内一家科技公司已研制出新一代电磁屏蔽纤维织物材料，不仅屏蔽效果好，而且耐洗涤、耐摩擦、耐拉伸、耐日晒。该电磁屏蔽纤维织物采用耐久型导电纤维作为导电基材，将分子量大、化学性能稳定的贵金属作为主要化学成分，其纤维是将高聚物纤维经导电分子结构键接改性而成的功能性纤维，具有良好、持久、均匀和连续的导电性能。经国家电磁兼容重点实验室等检测中心检测，该电磁屏蔽纤维织物制作的防护服可对 80 MHz～150 GHz 波段的电磁波进行防护，屏蔽效能可达 20～44 dB。

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

2.4.5　其他新型电磁屏蔽复合材料

纳米材料将成为新型的电磁屏蔽复合材料。纳米材料是介于分子和体相材料之间的中介项，纳米材料的特殊结构导致奇异的表面效应和体积效应，使其具有特殊的抗紫外线、抗老化、抗菌消臭以及良好的导电性和静电屏蔽效应。将具有这些特殊功能的纳米材料与纺织原料进行复合可以制备各种功能纤维。目前，国内已研制出抗紫外线纤维和远红外发射纤维。对于纳米材料的电磁屏蔽功能的应用还有待于进一步的研究。

2.5　电磁屏蔽材料发展重点及其发展方向

从电磁屏蔽材料的发展来看，未来电磁屏蔽材料的发展趋势主要有：1、屏蔽材料内部结构优化、成形工艺改进，可以提高材料的综合电磁屏蔽效能；2、材料的非晶化和纳米化，通过这两种手段，可以对材料内部组织进行优化，甚至使材料内部晶粒细化到纳米级别，从而可能产生质的飞跃，大大提高材料包括电磁屏蔽性能在内的综合性能；3、用工艺及结构的复合化改良材料的电磁屏蔽性能，例如将有机组分和无机组分在纳米尺寸上相组合，制得各种性质独特的杂化材料等。

编写：傅绍云（中国科学院理化技术研究所）
刘献明（中国科学院理化技术研究所）

第 7 章　机械功能复合材料

在越来越多的工程应用中摩擦与磨损已经成为不容忽视的问题。高分子聚合物材料在不同摩擦领域的应用已经成为当今的一种潮流。优越的自润滑特性、高清洁性和耐腐蚀性促进了其在这一领域应用的飞速发展。使用不同的特殊增强和填充材料可以有效地改进聚合物自身固有的一些弱点，如低模量、低硬度、低强度等，并提高其自润滑特性。因此，越来越多的聚合物复合材料被用来作为耐磨部件，以替代传统使用的金属材料。然而，新的研究仍然在试图进一步开拓这些材料在其他摩擦领域的应用，并试图提高其性能以使其适用于更加苛刻的承载和温度条件。

摩擦是一个非常复杂的自然现象，它和材料的很多特性相关。很多摩擦机理至今还没有被人们充分揭示。可以通过实验来测量的诸如摩擦系数、磨损率这些表征参数并不是材料的固有参数，它们强烈地依赖于测试条件以及对磨面的特征。在很少的实际使用中有时需要材料具有较高的摩擦系数和低磨损率（比如闸垫或离合器），但大多数情况下在与金属滑动干摩擦中，低摩擦系数和低磨损率是聚合物复合材料的首选性能（比如齿轮和轴承）。本章将阐述如何利用传统和现代的观念来设计这类耐磨材料。

无机颗粒可以提高聚合物的力学和摩擦学性能，这一点在过去的十多年中已被广泛研究和应用。研究结果发现，颗粒的尺寸在提高耐磨性中扮演着重要的角色。一般认为当颗粒尺寸减小到纳米量级时，其效用将显著升高。纳米颗粒填充的聚合物复合材料，也称聚合物纳米复合材料，具有非常广泛的应用前景。本章节试图扼要地综述聚合物纳米复合材料作为耐磨材料的最新研究进展和成果。文中所述内容主要涉及聚合物或复合材料与抛光金属面的滑动干摩擦的一些研究结果。

1　滑动摩擦实验装置和表征参数

在实验研究中，需要通过标准的试验方法来表征聚合物材料的摩擦行为。图 16.7-1 是材料摩擦试验中最常用“pin－on－disk”试验装置的示意图。通常是矩形截面（如 4 mm×4 mm)的材料样品在标准的实验条件下（如压强1 MPa，滑动速率 1 m/s）和抛光的金属对磨面在无润滑的条件下对磨一定时间（如 20 h）。比磨损率，w_s［mm^3/（N·m)］，这一最重要的摩擦参数，可以用下面的计算公式获得：

$$w_s = \frac{\Delta V}{F_N L} \qquad (16.7\text{-}1)$$

式中，ΔV 为总的体积磨损量；F_N 为名义载荷；L 为总的滑动距离。比磨损率的倒数通常被用来表征材料的耐磨性。

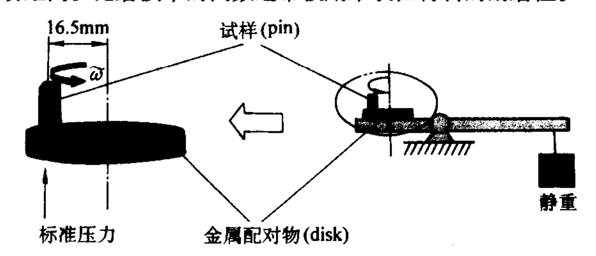


图 16.7-1　滑动摩擦“pin－on－disk”装置示意图

需要指出的是，在选择摩擦试验装置时，一定要考虑材料实际的摩擦状态（主要是对磨方式）。因为后者决定了摩擦中的组成要素，而这些要素和磨损机理（对磨面的变化）和材料损耗（磨损率）等密切相关。显然在实验室环境中测试获得的材料摩擦性能对于材料本身的了解具有非常重要的意义，但在实际工程应用中对于耐磨材料的选择和评估，最终还是要取决于真实摩擦条件下获得的实验结果。

2　短纤维和固体润滑剂

减小材料与对磨面的黏着力、同时提高材料硬度、强度和耐压能力，是改善聚合物材料摩擦、磨损性能的一种传统理念。利用一些特殊的填充和增强材料可以成功地实现这一理念。通常可以通过加入固体润滑剂，比如聚四氟乙烯（PT-FE）或石墨薄片，来减低聚合物与金属对磨面的黏着力。而在对磨面上形成的聚四氟乙烯转移膜则是摩擦系数降低的重要机理。短的芳纶纤维、玻璃纤维或者碳纤维则通常用来提高聚合物基体的抗蠕变和耐压能力。图 16.7-2 系统地总结了设计耐磨聚合物复合材料的可行途径。一般来说，材料基体应该具有较好的耐高温特性。然而有时使用聚四氟乙烯作为基体也有其特有的优势，在加入强度更高、更耐磨的聚合物相以及其他填料后，这样的聚四氟乙烯复合材料可以在超低温等一些特殊工作条件下使用。为了避免接触区域温升、防止磨损加剧，通过添加导热性能好的填料来提高复合材料的传热性往往也会有很大的益处。需要指出的是，并不是所有的填充材料对于复合材料的摩擦性能都是有益的。当填料能够分解并生成能提高转移膜与对磨面结合能的反应物的时候，材料的耐磨性将会相应提高。反之，由于填料使得基体结构更不连续，其耐磨性反而会降低。因而了解与摩擦机理相关的转移膜的形成、结合以及损失过程是非常重要的。还需强调的是，由于转移膜形成过程的涉及很复杂的化学和物理反应，现在和以后仍需进行更多的工作，以期更加详实地了解各种反应之间相互关联的机理。

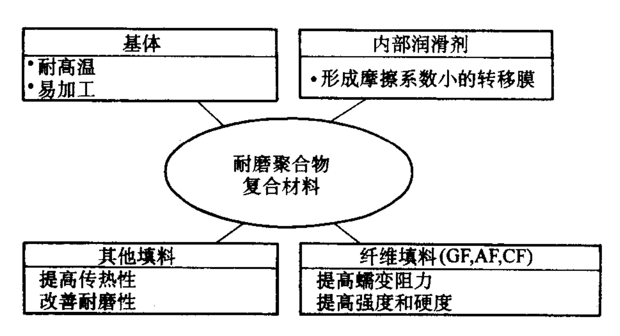


图 16.7-2　如何设计耐磨聚合物复合材料的示意图

表 16.7-1 列举了不同填料改性或短纤维增强的热塑性复合材料的磨损的实验结果，所有数据均由“block－on－Ring”的摩擦实验装置测得。这些材料都是为了在与光滑的钢表面对磨中，保证低摩擦、高耐磨性以及良好的导热性能而研制的。可以看出，PTFE＋10%青铜＋10%CF 具有优异的耐磨性。特别是添加的青铜，由于其出众的导热性能，材料的摩擦特性得到了显著的提高。这其实也是对于图 16.7-2 所表述的耐磨聚合物复合材料设计理念的一个很好的例证。图 16.7-3 给出了这类材料的微观结构的一个例子（PTFE＋39%PPS＋13%GF＋4%石墨）。实际上在国际市场上以及实验室还可以看到更多的耐磨材料配方，由于篇幅所限，在这里就不一一介绍了。

表 16.7-1 在不同载荷条件下具有优异摩擦学性能的填充聚合物新材料示例

材料组成（体积分数）/%							比磨损率 /（$10^{-6}mm^3$/Nm）
PTFE	PPS	PEEK	石墨	CF	青铜	Al_2O_3	
51.6	31.8		4.8	11.8			1.53
51	31.6		3.9	13.5			1.40
51.9	32.4		2.6	13.1			1.20
12.4		61.8	11.7	14.1			4.31
9.7		49.7	12.5	28.1			6.33
76.8			19.8			3.4	22.40
84.1				12.6		3.3	1.25
52.5	28			19.5			1.69
78.6				21.4			1.75
80				10	10		0.565

注：Block – on – Ring 试验；试验条件：$p=2$ MPa；$v=1$ m/s；$T=$RT；$t=8$ h；配对称：钢。

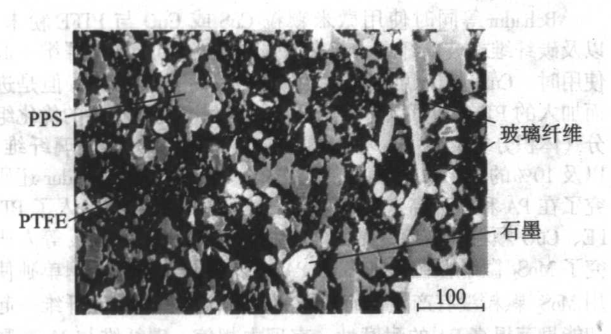


图 16.7-3 含有其它填充相的聚四氟乙烯（PTFE）基体复合材料的光反射显微照片，样品中含有体积分数 39%的聚苯硫醚（PPS）以提高耐热性和抗蠕变性，短玻璃纤维（体积分数 13%）以得到较高抗蠕变性，石墨薄片（体积分数 4%）来改善摩擦性能

Reinicke 等在不同测试条件下得到的有关短碳纤维增强、聚四氟乙烯颗粒改性的 PA4，6 的摩擦实验结果进一步证实了图 16.7-2 所表述的耐磨复合材料的设计理念。它有效的论证了可以结合使用润滑剂填料和纤维来提高的热塑性聚合物基体 PA 4，6 的耐磨性能。图 16.7-4 中给出了部分实验结果，

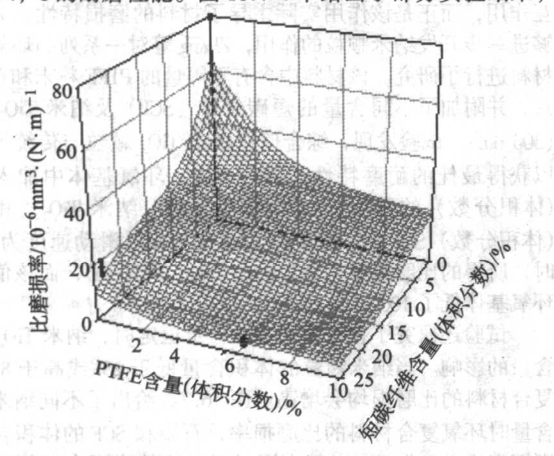


图 16.7-4 PA4.6 基体复合材料在不同 PTFE 和短碳纤维含量下的比磨损率。图中黑点给出的是试验所测得的数据，而三维曲线则由人工神经网络计算得到

（往复磨损试验装置，测试条件：测试温度 $T=20$℃，名义压力 $F=10$ N；相对滑动速度 $v=0.04$ m/s）

图中的数据点是实验测得的比磨损率随碳纤维和聚四氟乙烯组分变化趋势及其误差范围（有关的往复磨损实验装置和摩擦条件的细节可以在相关文献中查阅）。实验数据点背景所置于的三维网格，是通过人工神经网络技术预测得到的模拟实验结果。显然，预测结果与实际测量值非常吻合。

3 颗粒尺寸和含量对复合材料摩擦性能的影响

微米量级的无机颗粒通常被用来提高聚合物的模量和硬度，然而材料的延展性往往也会随之而降低。通过减小颗粒尺寸或提高颗粒的体积含量都可以进一步提高材料的强度。另一方面，在一般情况下即使颗粒尺寸降至在纳米量级，断裂韧度和模量也表现出与颗粒大小无关。颗粒含量和大小对其他性能的影响主要取决于承载的类型。

为了提高材料的耐磨性，多种微米尺度的颗粒例如 TiO_2，ZrO_2，SiC，铜化合物（CuO，CuS，CuF_2），被填充到不同的聚合物基体中，如聚醚醚酮（PEEK），尼龙（PA），聚苯硫醚（PPS），聚甲醛（POM），和聚四氟乙烯（PTFE）等等。而这些填充材料对于聚合物耐磨性能提高的机理既可能是机械方面的（如提高模量和硬度），也可能是化学方面的（如提高转移膜和金属对磨面间的结合能）。由于其自身的特殊性能，例如 PEEK 和 PPS 的耐高温性和 PA 良好的耐磨性能，使得这几种引人注目的半结晶热塑性聚合物在摩擦中的应用受到了普遍的重视。正如早先 Bahadur 及其同事的研究发现，加入微米无机颗粒对材料的耐磨性可能具有两种相互矛盾的作用。CuS 和 CuO 可以有效地减低 PEEK 和 PA11 的摩擦系数，而 ZnF_2、ZnS 和 Pbs 则增加了 PA11 的摩擦系数。PPS 的耐磨性可以通过添加 CuS，Ag_2S 或者 NiS 得到改善，但 CaF_2，ZnF_2，SnS，PbSe 或者 PbTe 则降低它的耐磨性。由此得出的结论，在滑动摩擦过程中，转移膜的形成取决于聚合物磨屑与金属对磨面粗糙峰直接的粘着和联锁作用。一些无机颗粒增加了转移膜和金属对磨面的结合能，因而提高了材料的耐磨性能。反之，由于加入颗粒引起材料的不连续则会造成相反的效果。

通常来说，细小颗粒相对于大颗粒更有助于在滑动磨损条件中改善材料性能。这一趋势在玻璃微珠增强聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）复合材料与钢的对磨试验中得到了证实。Xing 等新近进行的试验中也观测到类似的趋势，试验中使用了球状氧化硅颗粒填充的环氧基体，颗粒尺寸由 120～510 nm。然而当球状玻璃微珠增强尼龙在磨粒磨损条件下，Friedrich 却观测到了相反的尺寸效应。另外一个相反尺寸效应的例子见 Durand 等人进行的试验，他们研究了在滑动磨损中不同的陶瓷颗粒用来填充的环氧基体，例如 Al_2O_3，TiC，SiC，TiN，TiO_2 和 ZrO_2 等，颗粒的尺寸由 5～100 μm。

一旦颗粒尺寸降至纳米量级（通常小于 100 nm），纳米聚合物复合材料的磨损性能和微米颗粒填充材料的性能显著不同。由于在不同测试条件下表现出的优越性能，纳米聚合物复合材料成为了目前关注的一个热点。不同研究结果发现了通过纳米颗粒增强的耐磨复合材料是一种非常具有前景的新途径。例如 Xue 等使用不同种类的 SiC 颗粒，即纳米、微米、须晶等，以特定的含量（质量分数）如 10%（体积分数约 4%）加入到 PEEK 基体都可以减小摩擦和磨损。而以纳米颗粒最为有效。试验观测到，这种改善是由于纳米颗粒有助于形成一层很薄的、均匀的而且强韧的转移膜。Wang 等试验中使用了由 10～100 nm 的 ZrO_2 纳米颗粒，观测到的趋势与大多数微米颗粒的尺寸效应相似，即使用的颗粒越小，复合材料的耐磨性越好。

已有多种无机纳米颗粒，例如 Si_3N_4，SiO_2，SiC，ZrO_2，

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

Al_2O_3，TiO_2，ZnO，CuO以及$CaCO_3$等，被分别加入到聚醚醚酮（PEEK），聚苯硫醚（PPS），聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA），环氧和聚四氟乙烯（PTFE）基体中以提高它们的耐磨性。在大多数情况下，当这些材料的耐磨性能达到最佳时，便可相应得到纳米填料的最优含量，结果总结见表16.7-2。可以看到，除了聚四氟乙烯基体复合材料外，纳米颗粒的最佳体积含量通常介于1%～4%之间。尽管在大多数的研究工作中，并未详尽地给出纳米颗粒的分布，但必须清楚的是，当颗粒含量很高时的团聚趋势将会导致磨损性能的恶化。通常，纳米颗粒在基体中的均匀分散对于实现材料良好的性能特征是至关重要的。

表16.7-2 无机纳米颗粒填充聚合物复合材料的摩擦性能

基体/纳米颗粒	纳米颗粒粒径/nm	比磨损率 $/10^{-6}mm^3\cdot(N\cdot m)^{-1}$	优化颗粒含量（体积分数）/%
PEEK/Si_3N_4	<50	1.3	2.8
PEEK/SiO_2	<100	1.4	3.4
PEEK/SiC	80	3.4	1～3
PEEK/ZrO_2	10	3.9	1.5
PPS/Al_2O_3	33	12	2
PPS/TiO_2	30～50	8	2
PPS/CuO	30～50	4.6	2
Epoxy/SiO_2	9	45	2.2
Epoxy/SiO_2-g-PAAM	9	11	2.2
Epoxy/Si_3N_4	<20	2.0	0.8
Epoxy/TiO_2	300	14	4
Epoxy/Al_2O_3	13	3.9	2
Epoxy/SiO_2	13	22	3
PTFE/ZnO	50	13	15
PTFE/Al_2O_3	40	1.2	12

对于聚醚醚酮基体纳米复合材料，一些无机颗粒如Si_3N_4，SiO_2，SiC和ZrO_2等，可以将基体的摩擦系数从0.4减至0.2左右。这时，主导的磨损机理发生了改变，即由聚醚醚酮基体的黏着、疲劳磨损变为纳米复合材料的轻度磨粒磨损或研磨磨损。然而随着纳米含量的进一步增加，从磨损表面可以看出，颗粒发生了团聚并导致严重的磨粒磨损。

通过在聚苯硫醚中混入不同种类和含量的纳米颗粒，Bahadur等的试验得到了相似的趋势。对于两种具有不同表面粗糙度的钢对磨面，即R_a=60和100nm，2%体积含量的Al_2O_3均实现了对材料的最佳减磨效果。然而当粗糙度为R_a=27nm，即小于颗粒的大小（平均为33nm）时，任何含量的纳米颗粒都会增加磨损率。通常钢对磨面的表面粗糙度直接与两个滑动表面的实际平均距离直接相关，而后者将在很大程度上影响转移膜的形成。最近研究发现纳米尺寸的TiO_2和CuO颗粒能够减少聚苯硫醚基体复合材料的磨损，而ZnO和SiC则相反。最优耐磨特性在CuO或TiO_2的体积含量为2%。在转移膜剥落研究中，通过测量转移膜与对磨面结合强度的试验，发现该结合强度与材料耐磨性密切相关。

最新的一些工作还研究了无机纳米颗粒填充的环氧树脂的滑动磨损性能。试验结果表明均匀分布的纳米颗粒可以同时显著的提高热固性基体复合材料的力学性能和摩擦性能。Zhang等通过使SiO_2纳米颗粒（9 nm）与另一种聚合物（PAAM）接枝，提高了颗粒与周围环氧基体的结合力。这种接枝改性技术通过化学键提高了纳米颗粒和基体界面的相互作用，进而提高了纳米复合材料的摩擦学性能。而Si_3N_4纳米颗粒（<20 nm）则以相当低的含量（体积分数<1%）加入到环氧基体后，便可有效的降低摩擦和磨损。通过加入填充颗粒而形成一层紧密的转移膜，300 nm的TiO_2由此将纯环氧物的严重磨粒磨损变为研磨磨损，从而改进了耐磨性能。

4 无机颗粒和其他填充材料的结合

迄今为止，综合使用无机颗粒和传统填料以提高复合材料耐磨性的研究尚未被深入开展。PTFE粉末作为传统填料结合CuS微米颗粒或SiC纳米颗粒分别用于PEEK基体。在实验中却观察到了两种相反的效果。在第一种情况下，加入的PTFE有助于降低磨损率和摩擦系数。可是在后一种情况下，PTFE对摩擦学性能具有负面影响。作者认为，是SiC纳米颗粒和PTFE之间的化学反应导致了该负面影响。

Bahadur等同时使用微米颗粒CuS或CuO与PTFE粉末，以及碳纤维或玻璃纤维一起来增强尼龙（PA）。当与纤维一起使用时，CuS或CuO都不能帮助形成良好的转移膜。但是进而加入的PTFE却可以有效降低磨损。耐磨复合材料的优化组分（体积分数）为PA基体加上25% CuO，11.3%玻璃纤维，以及10%的PTFE。在随后的工作中，Palabiyik和Bahadur还研究了在PA和一种高密度聚乙烯（HEPE）的混合物加入了PTFE、CuO颗粒和玻璃纤维的复合材料。在最近，Wang等人研究了MoS_2微米颗粒在加入到PA中以后的效用。尽管单独使用MoS_2颗粒没有产生任何积极的效果，它和短的碳纤维一起却能显著提高PA的耐磨性。有理由相信，碳纤维与MoS_2颗粒之间存在的某种协同作用，有助于形成一层薄的、均匀的、连续的转移膜，而这层膜通常可以通过扫瞄电镜在对磨面上观测到。

5 纳米颗粒和短碳纤维的组合效用

一般认为，对于多相材料，包括摩擦性能在内的其整体功能特性取决于每一组成相的独立贡献的迭加。然而，试验发现，聚合物复合材料构成相之间有时会存在某种特殊的相互作用，而正是该作用实际主导了材料的磨损特性。为了能够进一步开发纳米颗粒的作用，Zhang等对一系列的环氧复合材料进行了研究。该材料中含有不等量的PTFE粉末和石墨薄片，并附加了不同含量的短碳纤维（SCF）及纳米TiO_2颗粒（300 nm）。试验发现，综合使用纳米TiO_2颗粒与传统填料可以获得最佳的耐磨特性。举例来说，环氧基体中加入15%（体积分数）的石墨、5%（体积分数）纳米TiO_2、和15%（体积分数）SCF后，在压强为1 MPa相对滑动速度为1 m/s时，所得的比磨损率为3.2×10^{-7} $mm^3/(N\cdot m)$，而该值比纯环氧基体低了100倍以上。

试验还研究了在石墨和SCF含量恒定时，纳米TiO_2颗粒含量的影响。当纳米颗粒的体积含量低于2%或高于8%时，复合材料的比磨损均会增高。图16.7-5给出了不同纳米TiO_2含量时环氧复合材料的比磨损率，石墨和SCF的体积含量分别恒定为5%或15%。图中同时还对比给出了在环氧基体中单一加入不同含量的纳米颗粒的试验结果。值得注意的是，在三种条件下，纳米TiO_2最优体积含量均为4%～6%。

为了在不同滑动条件下，即不同的接触载荷和滑移速度，对材料的摩擦性能进行评估，引入了高度比磨损率，w_t：

$$w_t = k^* pv \frac{\Delta h}{t} \qquad (16.7\text{-}2)$$

式中，k^* 被称作磨损因子（和比磨损率，w_s，相等）；p 为名义载荷；v 为相对滑移速度；t 为测试时间；Δh 为样品的高度磨损量。在该式中磨损因子 k^* 被假定为材料特性，而该特性可能或多或少地依赖于 p，v 和 T（温度）等测试条件。降低磨损因子同时提高"pv 阈值"是设计耐磨性聚合物复合材料通常期望实现的目标。

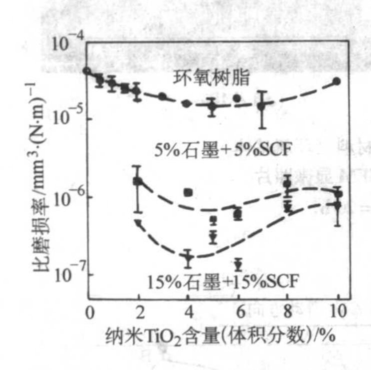


图 16.7-5　不同纳米 TiO_2 含量的环氧复合材料的比磨损率。
磨损条件：名义载荷 = 1 MPa；滑动速度 = 1 m/s；
持续时间 = 20 h；block – on – ring 装置

图 16.7-6 中对比了在不同 pv 条件下，加入和没有加入纳米 TiO_2 的环氧复合材料的高度比磨损率。由于在相对较低的 pv 条件下（1 MPa·m/s），环氧基体的 w_t 已经很高，因而无法在图中给出基体在高 pv 值时的试验结果（也就是说，该材料已无法在这一条件下正常使用）。在只加入传统的微米尺度填料，例如 15%体积含量短碳纤维和分别为 5%体积含量的石墨和 PTFE，复合材料的磨损率显著降低。材料的高度磨损率通常随 pv 因子的增加而增加。对于只有传统填料的聚合物复合材料，在 pv 因子增至 4 MPa·m/s 时，其磨损率大幅上升。然而在另外添加了 5%体积含量的纳米颗粒后，材料在该条件下的高度磨损率明显降低，而且甚至可以使用于在更高的 pv 条件，例如 12 MPa，1 m/s 或 4 MPa，3 m/s。很明显，在加入纳米颗粒后，材料的磨损因子降低了，而"pv 阈值"升高了。因而，材料的耐磨性提高了。

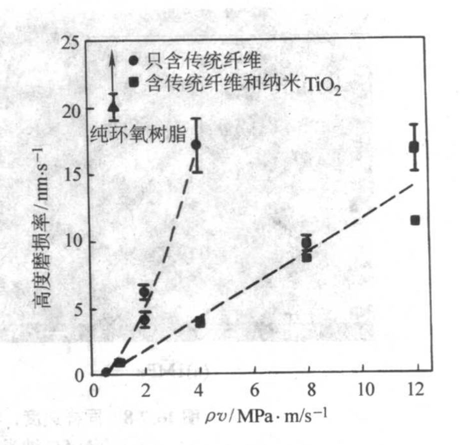
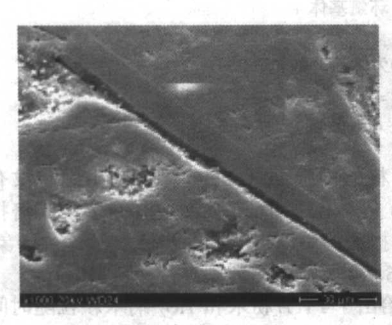
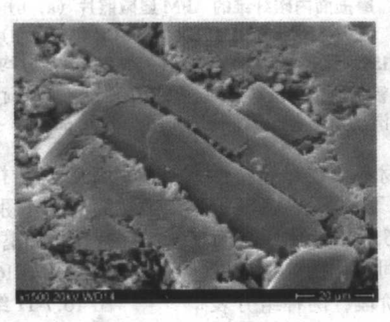


图 16.7-6　在不同的 pv 条件下，对比不含有纳米颗粒的环氧复合材料
（环氧基体 + 5%石墨 + 5%PTFE + 15%SCF，均体积分数）
与含纳米颗粒材料（环氧基体 + 5%石墨 + 5%PTFE +
5%纳米 TiO_2 + 15%SCF）**的高度磨损率**
磨损条件：pin – on – disk 装置

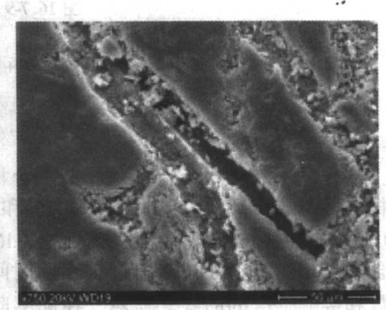
通过扫描电镜和原子力显微镜对磨损面进行了观测。短碳纤维被认为是提高聚合物材料耐磨性的关键因素。图 16.7-7 给出了不含纳米颗粒、短碳纤维增强的传统复合材料的主要磨损过程，即纤维磨薄、断裂、压碎直至界面开裂纤维剥落。然而一旦加入纳米 TiO_2，材料的磨损面（如图 16.7-8a）要比没有纳米颗粒时（图 16.7-7）光滑许多，即使在非常苛刻的磨损条件下仍是如此，如 12 MPa，1 m/s（如图 16.7-8b）。借助原子力显微镜，可以对磨损面内单个纤维进行观测。对于没有纳米 TiO_2 的复合材料，纤维表面非常光滑但相对磨损面发生了明显的倾斜（如图 16.7-9a 和图 16.7-9b），短碳纤维与基体在界面处发生了明显的破坏。然而情况在加入纳米颗粒之后发生了改变，这时，纤维表面可以看到有纳米颗粒划出的细微划痕（如图 16.7-9c 和 16.7-9d，划痕方向与滑动方向平行）。尽管纤维的后端（相对于滑动方向）发生了轻微的破损，界面仍保持良好。基于上述现象，作者提出了在摩擦副之间可能存在的一种有益的纳米颗粒的滚动效应。该效应在滑动摩擦中有助于降低摩擦系数，进而相应地降低剪切应力和接触温度。此外，这种滚动效应还保护了碳纤维，避免了严重磨损机理的发生。这些作用在高载荷和高速度条件下尤为明显。有文献指出，对于固体润滑剂 WS_2 纳米颗粒，也具有着类似的滚动效应。



(a)纤维磨薄



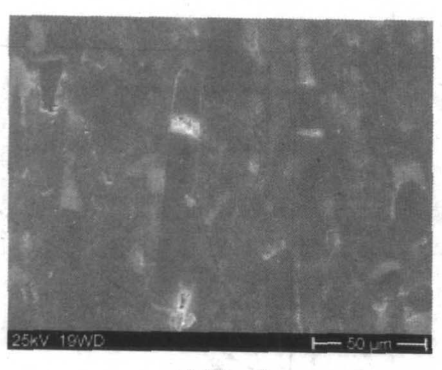
(b)纤维断裂



(c)纤维的压碎和剥落

图 16.7-7　短碳纤维增强的环氧复合材料（环氧基体 + 5%石墨 + 5%PTFE + 15%SCF，均体积分数）**的磨损过程**
磨损条件：名义载荷 = 1 MPa；滑动速度 = 1 m/s；持续时间 = 20 h；pin – on – disk 装置

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET



(a)1MPa　　(b)12MPa

图 16.7-8　同样速度，不同接触载荷时，纳米复合材料（环氧基体 + 5%石墨 + 5%纳米 TiO_2 + 15%SCF）磨损面的 SEM 显微照片
磨损条件：滑动速度 = 1 m/s；持续时间 = 20 h；pin - on - disk 装置

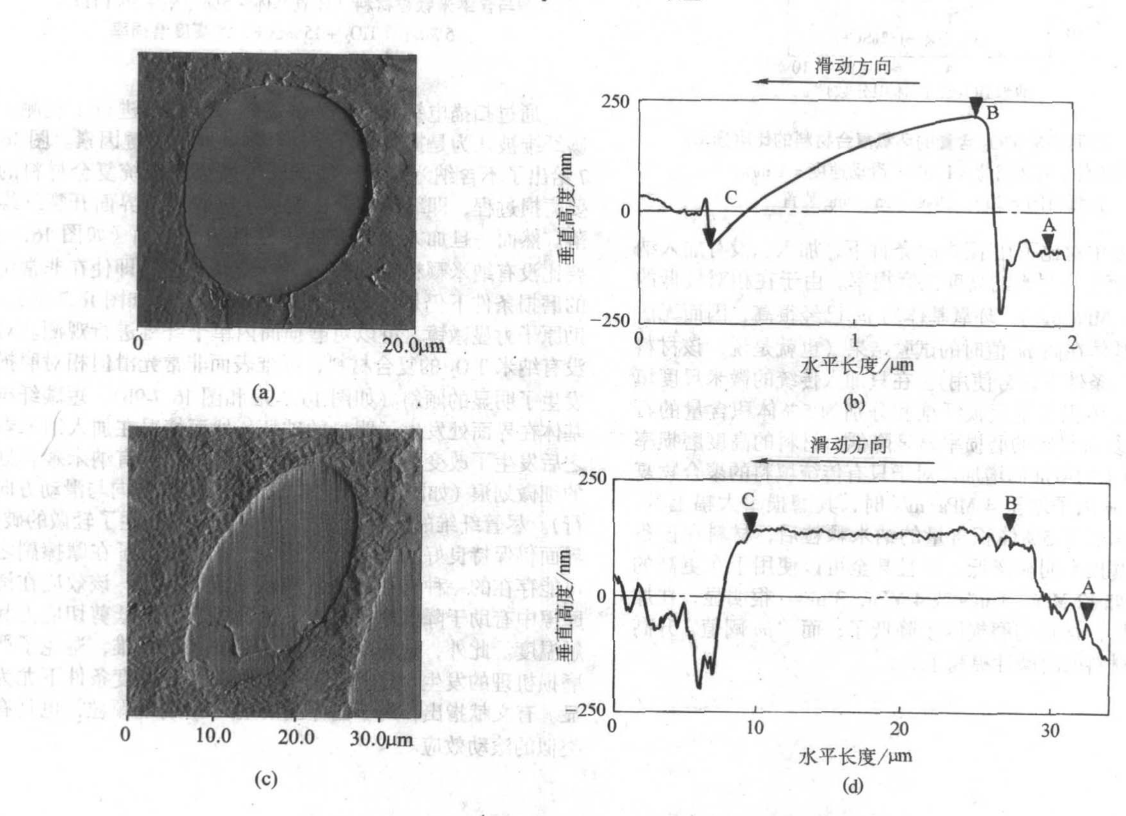


图 16.7-9　磨损面内碳纤维的 AFM 显微照片（a，b）环氧基体 + 15%石墨 + 5%PTFE + 15%SCF 和（c，d）环氧基体 + 15%石墨 + 5%纳米 TiO_2 + 15%SCF（成分均为体积分数）。箭头所指为滑动方向。磨损条件：名义载荷 = 1 MPa；滑动速度 = 1 m/s；持续时间 = 20 h；pin - on - disk 装置

上述作用不仅存在于环氧基体的复合材料，在对热塑性复合材料的初步研究中，即对 PA6，6 和聚乙氧基烷基酚（PEI）基体，也观测到了同样的效果。图 16.7-10 给出了含有和不含纳米 TiO_2 的 PA 6，6 复合材料随时间变化的典型的摩擦系数和接触温度的曲线。显然，在起磨阶段，两种组分表现了相似的滑动摩擦特性。然而，在经过一定的初始阶段以后（大约 1 h），纳米复合材料的摩擦系数与接触温度陡然下降，也就是说，纳米颗粒开始起作用了。通过扫瞄电镜对磨损面的观察，可以进一步确认这一点。如图 16.7-12a 和图 16.7-12c 所示，两种材料在经过 30 min 的磨损后，其磨损面并没有很大的不同。但是，在经过 2 h 的滑动磨损后，纳米 TiO_2 填充复合材料的磨损面（图 16.7-12d）相比与没有纳米颗粒的情况（图 16.7-12b）看起来要光滑许多。低倍扫瞄电镜照片所给出磨损面的整体特征进一步证实了这种印象。（与图 16.7-7 和图 16.7-8 所给出的环氧复合材料类似）。

图 16.7-11 给出了 PTFE 粉末和 TiO_2 纳米颗粒随时间变化对摩擦系数和接触温度的改变的示意图。可以看到 PTFE 非常有助于在起磨或磨合阶段保持较低的摩擦系数，而纳米 TiO_2 则表现出长效作用。很明显，结合使用短碳纤维和固体润滑剂（PTFE 和石墨），以及 TiO_2 纳米颗粒可以同时实现磨合和稳定阶段材料性能的优化。

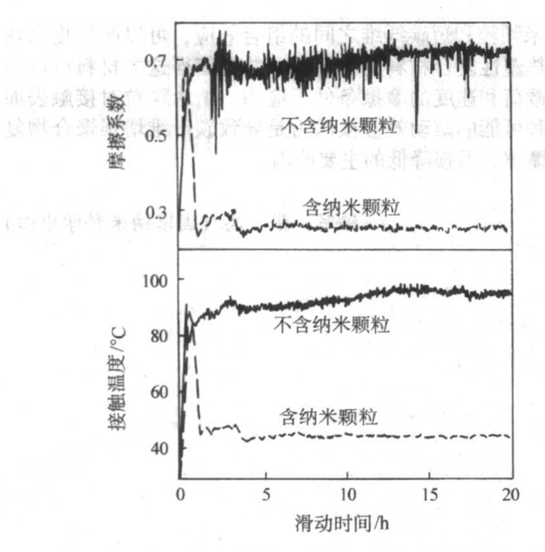


图 16.7-10 不含纳米颗粒的 PA6，6 复合材料（PA6，6 + 5%石墨 + 15%SCF）和含有纳米颗粒材料（PA6，6 + 5%纳米 TiO_2 + 5%石墨 + 15%SCF）的滑动摩擦进程（摩擦系数和接触温度）
磨损条件：名义载荷 = 4 MPa；滑动速度 = 1 m/s；持续时间 = 20 h；pin – on – disk 装置材料成分均为体积分数

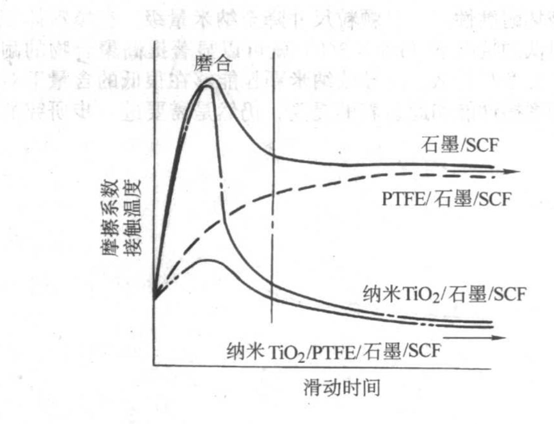


图 16.7-11 在石墨和短碳纤维填充的聚合物复合材料中，聚四氟乙烯（PTFE）粉末和 TiO_2 纳米颗粒对摩擦系数和接触温度影响的示意图

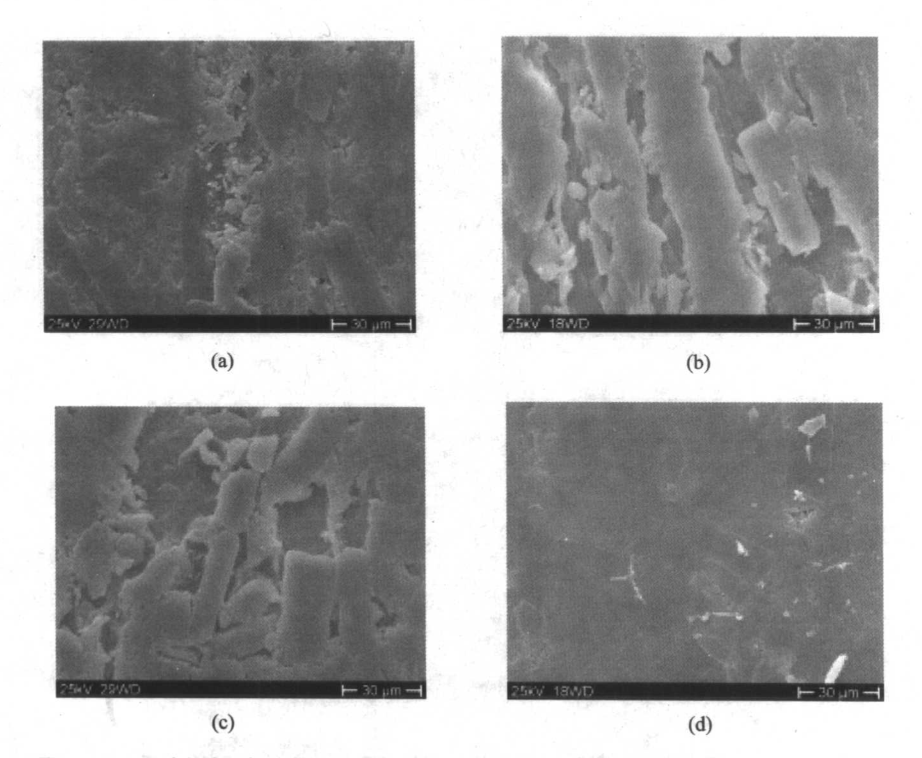


图 16.7-12 不含纳米颗粒的 PA6，6 复合材料（PA6，6 + 5%石墨 + 15%SCF）（a，b）和含有纳米颗粒材料（PA6，6 + 5%纳米 TiO_2 + 5%石墨 + 15% SCF）（c，d）在相同磨损时间以后的磨损面的 SEM 显微照片：（a，c）30 min 后，和（b，d）2 h 后
磨损条件：名义载荷 = 2 MPa；滑动速度 = 3 m/s；pin – on – disk 装置材料成分均为体积分数

6 总结

在过去的几年中，低磨损率和低摩擦系数的聚合物复合材料在工业界的应用日益广泛。短纤维增强的耐高温热塑性复合材料正在被用作滑动摩擦部件，而传统上这些部件只采用金属材料制成。复合材料甚至可以在温度高达 220℃、载荷超过 10 MPa、滑动速度为 3 m/s 的苛刻摩擦条件下使用。

无机颗粒的应用为提高聚合物复合材料的耐磨性能提供了新的途径。在考虑无机颗粒填充的聚合物复合材料的滑动摩擦机理时，必须注意到颗粒具有两个相互矛盾的作用。一方面，硬颗粒通过提高材料的力学性能（硬度和强度）或提高转移膜与金属对磨面之间的结合能，来提高聚合物的耐磨

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

性。另一方面，由于颗粒引起的非连续性，会导致磨粒磨损，从而破坏耐磨性。一旦颗粒尺寸降至纳米量级，在填料体积含量很低的情况下（1%～3%）就可以显著提高聚合物的耐磨性。究竟是什么原因导致纳米颗粒能够在很低的含量下对聚合物摩擦性能如此显着的提高，仍然是需要进一步研究的课题。

纳米颗粒和短碳纤维之间的组合效应，可以明显提高热固性及热塑性复合材料的耐磨性，并且使得这类材料可以在更高的载荷和速度的摩擦条件下应用。纳米颗粒对接触表面的抛光和可能的滚动效应被认为是导致碳纤维增强聚合物复合材料摩擦、磨损降低的主要原因。

编写：张　忠（国家纳米科学中心）

参考文献

1 Suprakas Sinha Ray, Masami Okamoto. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. Progress in Polymer Science 2003, 28, 1539～1641

2 王新宇，漆宗能，王佛松. 聚合物－层状硅酸盐纳米复合材料制备及应用. 工程塑料应用，1999 (2): 1～5

3 A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito. Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for ω－amino acids by ε－caprolactam, J. Mater. Res. 1993, 8 (5): 1174～1178

4 A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi,. O. Kamigaito. Synthesis of nylon 6－clay hybrid, J. Mater. Res. 1993, 8 (5): 1179～1184

5 Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito. Mechanical properties of nylon 6－clay hybrid, J. Mater. Res. 1993, 8 (5): 1185～1190

6 Tyan H, Liu Y, Wei K. *Thermally and mechanically enhanced clay/polyimide nanocomposite via reactive organoclay*. Chem. Mater. 1999, 11 (7): 1942～1947

7 Xu R, E Manias, A J Snyder, J Runt. *New biomedical poly (urethane urea) － layered silicate nanocomposites*. Macromolecules 2001, 34 (2): 337～339

8 E P Giannelis. Polymer layered Silicate Nanocomposites. Adv Mater, 1996, 8 (1): 29～35

9 马继盛，漆宗能，张树范. 聚氨酯弹性体/蒙脱土纳米复合材料的合成、结构与性能. 高分子学报，2001 (3): 325～328

10 R AVaia, R K Teukolsky, E P Giannelis. Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates. Chem Mater 1994; 6: 1017～22

11 赵春贵，阳明书，冯猛. 氯硅烷改性蒙脱土的制备与性能. 高等学校化学学报，2003, 24 (5): 928～931

12 R A Vaia Doctoral thesis. Cornell University. USA, 1995

13 E P Giannelis, R Krishnamoorti, E Manias. Advances in Polymer Science, 1999, 138: 107

14 F R C Chang, N T Skipper, G Sposito. Langmuir. 1995, 11: 2734～2741

15 R A Vaia, K D Jandt, E J Kramer, E P Giannelis. Macromolecular, 1995, 28: 8080

16 MASAYA KAWASUMI, The Discovery of Polymer－Clay Hybrids, J Polym Sci, Part A: Polym. Chem. 2004, 42: 819～824

17 Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, Synthesis of nylon 6－clay hybrid by montmorillonite intercalated with ε－caprolactam, J. Appl. Polym. Sci. 1993, 31 (4): 983～986

18 Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, One－pot synthesis of nylon 6－clay hybrid, J. Appl. Polym. Sci. 1993, 31 (7): 1755～1758

19 P. Reichert, J. Kressler, R. Thomann, R. Mülhaupt, G. Stöppelmann, Nanocomposites based on a synthetic layer silicate and polyamide－12, Acta Polym., 1998, 49: 116～123

20 P. B. Messersmith, E P Giannelis, Synthesis and barrier properties of poly (ε－caprolactone) － layered silicate nanocomposites, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 1995, 33 (7): 1047～1057

21 P B Messersmith, E P Giannelis, Polymer－Layered Silicate Nanocomposites: In Situ Intercalative Polymerization of ε－Caprolactone in Layered Silicates, Chem. Mater. 1993, 5 (8): 1064～1066

22 B. Lepoittevin, N Pantoustier, M Devalckenaere, M Alexandre, D Kubies, C Calberg, R Jérôme, P Dubois. Poly (_－caprolactone) /Clay Nanocomposites by in－Situ Intercalative Polymerization Catalyzed by Dibutyltin Dimethoxide, Macromolecules, 2002, 35 (22): 8385～8390

23 B. Lepoittevin, N. Pantoustier, M. Devalckenaere, M. Alexandre, C. Calberg, R. Jérôme, C. Henrist, A. Rulmont, P. Dubois, Polymer/layered silicate nanocomposites by combined intercalative polymerization and melt intercalation: a masterbatch process, Polymer, 2003, 44: 2033～2040

24 T. K. Chen, Y. I. Tien, K. H. Wei, Synthesis and Characterization of Novel Segmented Polyurethane/Clay Nanocomposite via Poly (－caprolactone) /Clay, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 1999, 37: 2225～2233

25 Z. Wang, T. J. Pinnavaia, Nanolayer Reinforcement of Elastomeric Polyurethane, Chem. Mater. 1998, 10: 3769～3771

26 K. J. Yao, M. Song, D. Z. Luo, Polymer/layered clay nanocomposites: 2 polyurethane nanocomposites, Polymer, 2002 43: 1017～1020

27 J. Ma, S. Fang, Z. Qi, Synthesis and characterization of elastomeric polyurethane/clay nanocomposites, J. Appl. Polym. Sci. 2001, 82: 1444～1448

28 X. Dai, J. Xu, X. Guo, Y. Lu, D. Shen, N. Zhao, X. Luo, X. Zhang, Study on Structure and Orientation Action of Polyurethane Nanocomposites, Macromolecules 2004, 37, 5615～5623

29 T. Lan, P. D. Kaviratna, T. J. Pinnavaia, On the Nature of Polyimide－Clay Hybrid Composites, Chem. Mater. 1994, 6: 573～575

30 K. Yano, A. Usuki, A. Okada, Synthesis and properties of polyimide－clay hybrid films, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 1997, 35: 2289～2294

31 Y. Yang, Z. Zhu, J. Yin, X. Wang, Z. Qi, Preparation and properties of hybrids of organo－soluble polyimide and montmorillonite with various chemical surface modification methods, Polymer, 1999, 40: 4007～4014

32 C. －M. Leu, Z. －W. Wu, K. －H. Wei, Synthesis and Properties of Covalently Bonded Layered Silicates/Polyimide (BTDA－ODA) Nanocomposites, Chem. Mater. 2002, 14: 3016～3021

33 Y. Ke, C. Long, Z. Qi, Crystallization, Properties, and Crystal and Nanoscale Morphology of PET－Clay Nanocomposites, J. Appl. Polym. Sci. 1999, 71: 1139～1146

34 Yama, H. Taguchi, High－Modulus Poly (ethyleneterephthalate) /Expandable Fluorine Mica Nanocomposites with a Novel Reactive Compatibilizer, Chem. Mater. 2002, 14: 477～479

35 M. S. Wang, T. J. Pinnavaia, Clay－Polymer Nanocomposites Formed from Acidic Derivatives of Montmorillonite and an Epoxy Resin, Chem. Mater. 1994, 6, 468～474

蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

36 T. Lan, T. J. Pinnavaia, Clay - Reinforced Epoxy Nanocomposites, Chem. Mater. 1994, 6, 2216~2219
37 T. Lan, P. D. Kaviratna, T. J. Pinnavaia, Mechanism of Clay Tactoid Exfoliation in Epoxy - Clay Nanocomposites, Chem. Mater. 1995, 7, 2144-2150
38 X. Kornmann, H. Lindberg, L. A. Berglund, Synthesis of epoxy - clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure, Polymer 2001, 42: 1303~1310
39 X. Kornmann, H. Lindberg, L. A. Berglund, Synthesis of epoxy - clay nanocomposites. Influence of the nature of the curing agent on structure, Polymer 2001, 42: 4493~4499
40 I. - J. Chin, T. Thurn - Albrecht, H. - C. Kim, T. P. Russell, J. Wang, On exfoliation of montmorillonite in epoxy, Polymer 2001, 42: 5947~5952
41 J. Lü, Y. Ke, Z. Qi, X. - S. Yi, Study on Intercalation and Exfoliation Behavior of Organoclays in Epoxy Resin, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 2001, 39: 115~120
42 Y. Ke, J. Lü, X. - S. Yi, J. Zhao, Z. Qi, The effects of promoter and curing process on exfoliation behavior of epoxy/clay nanocomposites, J. Appl. Polym. Sci. 2000, 78: 808~815
43 C. Zilg, R. Mülhaupt, J. Finter, Morphology and toughness/stiffness balance of nanocomposites based upon anhydride - cured epoxy resins and layered silicates, Macromol. Chem. Phys. 1999, 200, 661~670
44 O. Becker, R. Varley, G. Simon, Morphology, thermal relaxations and mechanical properties of layered silicate nanocomposites based upon high - functionality epoxy resins, Polymer 2002, 43: 4365~4373
45 A. Usuki, T. Mizutani, Y. Fukushima, M. Fujimoto, K. Fukumori, Y. Kojima, N. Sato, T. Kurauchi, O. Kamigaito, US Patent 4889885, 1998
46 H. Wang, T. Zhao, L. Zhi, Y. Yan, Y. Yu, Synthesis of Novolac/Layered Silicate Nanocomposites by Reaction Exfoliation Using Acid - Modified Montmorillonite, Macromol. Rapid Commun. 2002, 23, 44~48
47 H. Wang, Y. Yan, T. Zhao, Y. Yu, Synthesis of Resol/Layered Silicate Nanocomposites by Reaction Exfoliation Using Acid - Modified Montmorillonite, J. Appl. Polym. Sci. 2004, 92: 791~792
48 D. C. Lee, L. W. Jang, Preparation and Characterization of PMMA - Clay Hybrid Composite by Emulsion Polymerization, J. Appl. Polym. Sci. 1996, 61: 1117~1122
49 G. Chen, K. Yao, J. Zhao, Montmorillonite Clay/Poly (methyl methacrylate) Hybrid Resin and Its Barrier Property to the Plasticizer Within Poly (vinyl chloride) Composite, J. Appl. Polym. Sci. 1999, 73: 425~430
50 M. Okamoto, S. Morita, H. Taguchi, Y. H. Kim, T. Kotaka, H. Tateyama, Synthesis and structure of smectic clay/poly (methyl methacrylate) and clay/polystyrene nanocomposites via in situ intercalative polymerization, Polymer 2000, 41: 3887~3890
51 M. Okamoto, S. Morita, Y. H. Kim, T. Kotaka, H. Tateyama, Dispersed structure change of smectic clay/poly (methyl methacrylate) nanocomposites by copolymerization with polar comonomers, Polymer 2001, 42: 1201~1206
52 F. L. GONG, C. G. ZHAO, M. FENG, H. L. QIN, M. S. YANG. Synthesis and characterization of PVC/montmorillonite nanocomposite. Journal of Materials Science 2004, 39, 293~294
53 Fangling Gong, Meng Feng, Chungui Zhao, Shimin Zhang, Mingshu Yang. Thermal Properties of Poly (Vinyl Chloride) / Montmorillonite Nanocomposites. Polymer Degradation and Stability 2004, 8, 289~294
54 Fangling Gong, Meng Feng, Chungui Zhao, Shimin Zhang, Mingshu Yang. Particle Configuration and Mechanical Properties of Poly (Vinyl Chloride) /Montmorillonite Nanocomposites via in situ Suspension Polymerization. Polymer Testing 2004, 23, 847~853
55 C. Zeng, L. J. Lee, Poly (methyl methacrylate) and Polystyrene/Clay Nanocomposites Prepared by in - Situ Polymerization, Macromolecules 2001, 34, 4098~4103
56 X. Huang, W. J. Brittain, Synthesis and Characterization of PMMA Nanocomposites by Suspension and Emulsion Polymerization, Macromolecules 2001, 34, 3255~3260
57 A. S. Zerda, T. C. Caskey, A. J. Lesser, Highly Concentrated, Intercalated Silicate Nanocomposites: Synthesis and Characterization, Macromolecules 2003, 36, 1603~1608
58 [Y. Li, B. Zhao, S. Xie, S. Zhang, Synthesis and properties of poly (methylmethacrylate) /montmorillonite (PMMA/MMT) nanocomposites, Polym. Int. 2003, 52: 892~898
59 M. W. Weimer, H. Chen, E. P. Giannelis, D. Y. Sogah, Direct Synthesis of Dispersed Nanocomposites by in Situ Living Free Radical Polymerization Using a Silicate - Anchored Initiator, J. Am. Chem. Soc. 1999, 121: 1615~1616
60 M. W. Noh, D. C. Lee, Synthesis and characterization of PS - clay nanocomposite by emulsion polymerization, Polym. Bull. 1999, 42: 619~626
61 G. Chen, S. Liu, S. Zhang, Z. Qi, Self - assembly in a polystyrene/montmorillonite nanocomposite, Macromol. Rapid Commun. 2000, 21: 746~749
62 J. Tudor, L. Willington, D. O' Hare, B. Royan, Intercalation of catalytically active metal complexes in phyllosilicates and their application as propene polymerisation catalysts, Chem. Comm. 1996, 2031~2032
63 T. Sun, J. M. Garcés, High - Performance Polypropylene ± Clay Nanocomposites by In - situ Polymerization with Metallocene/Clay Catalysts, Adv. Mater. 2002, 14: 128~130
64 J. Ma, Z. Qi, Y. Hu, Synthesis and Characterization of Polypropylene/Clay Nanocomposites, J. Appl. Polym. Sci. 2001, 82: 3611~3617
65 J. S. Bergman, H. Chen, E. P. Giannelis, M. G. Thomas, G. W. Coates, Synthesis and characterization of polyolefin - silicate nanocomposites: a catalyst intercalation and in situ polymerization approach, Chem. Commun., 1999, 2179~2180
66 J. Heinemann, P. Reichert, R. Thomann, R. Mülhaupt, Polyolefin nanocomposites formed by melt compounding and transition metal catalyzed ethene homo - and copolymerization in the presence of layered silicates, Macromol. Rapid Commun. 1999, 20: 423~430
67 Y. - H. Jin, H. - J. Park, S. - S. Im, S. - Y. Kwak, S. Kwak, Polyethylene/Clay Nanocomposite by In - Situ Exfoliation of Montmorillonite During Ziegler - Natta Polymerization of Ethylene, Macromol. Rapid Commun. 2002, 23: 135~140
68 M. Alexandre, P. Dubois, T. Sun, G. M. Garces, R. Jérôme, Polyethylene - layered silicate nanocomposites prepared by the polymerization - filling technique: synthesis and mechanical properties, Polymer, 2002, 43: 2123~2132
69 J. Rong, Z. Jing, H. Li, M. Sheng, A Polyethylene Nanocomposite Prepared via In - Situ Polymerization, Macromol. Rapid Commun. 2001, 22: 329~334

70 X. Wang, Q. Wu, Z. Qi, Unusual rheology behaviour of ultra high molecular weight polyethylene/kaolin composites prepared via polymerization – filling, Polym. Int. 2003, 52: 1078 ~ 1082

71 Aranda P, Ruiz – Hitzky E. Poly (ethylene oxide) – silicate intercalation materials. Chem Mater 1992; 4: 1395 ~ 1403

72 Harris DJ, Bonagamba TJ, Schmidt – Rhor K. Conformation of poly (ethylene oxide) intercalated in clay and MoS2 studied by two dimensional double – quantum NMR. Macromolecules 1999, 32: 6718 ~ 6724

73 Yano K, Usuki A, Okada A, Kurauchi T, Kamigaito O. Synthesis and properties of polyimide – clay hybrid. J Polym Sci, Part A: Polym Chem 1993, 31: 2485 ~ 2493

74 Strawhecker KE, Manias E. Structure and properties of poly (vinyl alcohol) /Na^+ – montmorillonite nanocomposites. Chem Mater 2000, 12: 2943 ~ 2949

75 Vaia RA, Giannelis EP. Lattice of polymer melt intercalation in organically modified layered silicates. Macromolecules 1997, 30: 7990 ~ 7999

76 Vaia RA, Giannelis EP. Polymer melts intercalation in organically – modified layered silicates: model predictions and experiment. Macromolecules 1997, 30: 8000 ~ 8009

77 Vaia RA, Vasudevan S, Krawiec W, Scanlon LG, Giannelis EP. New polymer electrolyte nanocomposites: melt intercalation of poly (ethylene oxide) in mica – type silicates. Adv Mater 1995, 7: 154 ~ 156

78 Liu LM, Qi ZN, Zhu XG. Studies on nylon 6/clay nanocomposites by melt – intercalation process. J Appl Polym Sci 1999, 71: 1133 ~ 1138

79 Fornes TD, Yoon PJ, Keskkula H, Paul DR. Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight. Polymer 2001, 42: 9929 ~ 9940

80 Fornes TD, Yoon PJ, Hunter DL, Keskkula H, Paul DR. Effect of organoclay structure on nylon – 6 nanocomposite morphology and properties. Polymer 2002, 43: 5915 ~ 5933

81 Fornes T D, Yoon P J, Paul D R. Polymer matrix degradation and color formation in melt processed nylon 6/clay nanocomposites. Polymer, 2003, 44: 7545

82 Davis R D, Gilman J W, Vanderhart D L. Processing degradation of polyamide 6/montmorillonite clay nanocomposites and clay organic modifier. Polym Degrad Stab, 2003, 79: 111

83 Gilman JW, Awad WH, Davis RD, Shields J, Harris Jr RH, Davis C, Morgan AB, Sutto TE, Callahan J, Trulove PC, DeLong HC. Polymer/layered silicate nanocomposites from thermally stable trialkylimidazolium – treated montmorillonite. Chem Mater 2002, 14: 3776 ~ 3785

84 Hasegawa N, Okamoto H, Kato M, Usuki A, Sato N. Nylon 6 – montmorillonite nanocomposites prepared by compounding nylon 6 with Na – montmorillonite slurry. Polymer 2003, 44: 2933 ~ 2937

85 Zhong – Zhen Yu, Mingshu Yang, Qingxin Zhang, Chungui Zhao, Yiu – Wing Mai. Dispersion and Distribution of Organically Modified Montmorillonite in Nylon 66 Matrix. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics 2003, 41, 1234 ~ 1243

86 Sinha Ray S, Okamoto K, Okamoto M. Structure – property relationship in biodegradable poly (butylene succinate) / layered silicate nanocomposites. Macromolecules 2003, 36: 2355 ~ 2367

87 Morgan AB, Gilman JW. Characterization of poly – layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X – ray diffraction: a comparative study. J Appl Polym Sci 2003, 87: 1329 ~ 1338

88 Roe R. Methods of X – ray and neutron scattering in polymer science. New York: Oxford University Press; 2000, p. 199

89 Bafna A, Beaucage G, Mirabella F, Mehta S. 3D hierarchical orientation in polymer – clay nanocomposite films. Polymer 2003, 44 (4): 1103 ~ 1115

90 Mathias LJ, Davis RD, Jarrett WL. Observation of alpha – and gamma – crystal forms and amorphous regions of nylon 6 – clay nanocomposites using solid – state 15N nuclear magnetic resonance. Macromolecules 1999, 32 (23): 7958 ~ 7960

91 Wu HD, Tseng CR, Chang FC. Chain conformation and crystallization behavior of the syndiotactic polystyrene nanocomposites studied using Fourier transform infrared analysis. Macromolecules 2001, 34 (9): 2992 ~ 2999

92 Nascimento GMdo, Constantino VRL, Temperini MLA. Spectroscopic characterization of a new type of conducting polymer – clay nanocomposite. Macromolecules 2002, 35 (20): 7535 ~ 7537

93 Nam PH, Maiti P, Okamaoto M, Kotaka T. Foam processing and cellular structure of polypropylene/clay nanocomposites. Proceeding Nanocomposites, June 25 – 27, 2001, Chicago, Illinois, USA: ECM Publication; 2001

94 Wang Z, Lan T, Pinnavaia TJ. Hybrid organic – inorganic nanocomposites formed from an epoxy polymer and a layered silicic acid (Magadiite). Chem Mater 1996, 8: 2200 ~ 4

95 Sinha Ray S, Yamada K, Okamoto M, Ueda K. New polylactide/layered silicate nanocomposites. 2. Concurrent improvements of material properties, biodegradability and melt rheology. Polymer 2003, 44: 857 ~ 866

96 Lepoittevin B, Devalckenaere M, Pantoustier N, Alexandre M, Kubies D, Calberg C, Jerome R, Dubois P. Poly (1 – caprolactone) /clay nanocomposites prepared by melt intercalation: mechanical, thermal and rheological properties. Polymer 2002, 43: 4017 ~ 4023

97 Fangling Gong, Meng Feng, Chungui Zhao, Shimin Zhang, Mingshu Yang. Thermal Properties of Poly (Vinyl Chloride) / Montmorillonite Nanocomposites. Polymer Degradation and Stability 2004, 8, 289 ~ 294

98 Gilman JW, Jackson CL, Morgan AB, Harris Jr R, Manias E, Giannelis EP, Wuthenow M, Hilton D, Phillips SH. Flammability properties of polymer – layered silicate nanocomposites. Propylene and polystyrene nanocomposites. Chem Mater 2000, 12: 1866 ~ 1873

99 Tetto JA, Steeves DM, Welsh EA, Powell BE. Biodegradable poly (1 – caprolactone) /clay nanocomposites. ANTEC' 99. p. 1628 ~ 1632

100 Sinha Ray S, Yamada K, Okamoto M, Ueda K. New polylactide/layered silicate nanocomposite: a novel biodegradable material. Nano Lett 2002, 2: 1093 ~ 1096

101 Sinha Ray S, Yamada K, Okamoto M, Ueda K. Control of biodegradability of polylactide via nanocomposite technology. Macromol Mater Engng 2003, 288: 203 ~ 208

102 Kim JW, Kim SG, Choi HJ, Jhon MS. Synthesis and electrorheological properties of polyaniline – Nat – montmorillonite suspensions. Macromol Rapid Commun 1999, 20: 450 ~ 425

103 Kawasumi M, Hasegawa N, Usuki A, Okada A. Nematic liquid crystal/clay mineral composites. Mater Sci Engng C 1998, 6: 135 ~ 143

104 Vaia RA, Price G, Ruth PN, Nguyen HT, Lichtenhan J. Poly-

mer/layered silicate nanocomposites as high performance ablative materials. Appl Clay Sci 1999, 15: 67~92

105 益小苏. 复合导电高分子材料的功能原理. 北京: 国防工业出版社, 2004

106 David S. McLachlan, Michael Blaszkiewicz, and Robert E. Newnham. Electrical Resistivity of Composites. J. Am. Cerm. Soc., 73 [8] (1990): 2187~2203

107 Xiao-Su YI, G. Wu and Y. Pan. Properties and Applications of Filled Conductive Polymer Composites. Polym. Int'1., 44 (1997): 117~124

108 潘颐, 吴国章, 益小苏. 导电氧化物/聚合物复合材料导电性能的研究. 浙江大学学报 4 (1994) Vol. 28: 425/432

109 宋义虎, 高密度聚乙烯导电复合材料非线性导电行为的研究. 浙江大学博士论文. 1999

110 Xiao-0Su YI and Y. Pan, PTCR and p-v-T Transition Behavior of Filled Conductive Polymer Composites. Proc. of the 6th SPSJ International Polymer Conference. Kusatsu, Japan, Oct. 20~24, 1997: 63

111 宋义虎. 高密度聚乙烯导电复合材料非线性导电行为的研究. 浙江大学博士论文. 1999

112 益小苏, 沈烈, 潘颐. 聚合物基导电复合材料的热敏开关特性研究. 材料研究学报, 14 (2000) 1: 47~50

113 Xiao-Su YI, L. Shen and Y. Pan, Thermal volume expansion in polymeric PTC composites: a theoretical approach. Comp. Sci. & Technol.. 61 (2001): 949/956

114 沈烈, 徐建文, 益小苏. 体积膨胀的稀释作用对聚合物基导电 PTC 效应的影响. 复合材料学报, 18 (2001) 3: 34~37

115 Xiao-Su YI, L, Shen and Y. Pan, A model-based approach for determination of product-properties on carbon black loaded polyethylene. In microstructures, Mechanical Properties and Process, EUROMAT - Volume 3. (Edi. Y. Brechet,) Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singarore, Tornto. 2000: 236~243

116 David S. McLachlan, Michael Blaszkiewicz, and Robert E. Newnham. Electrical Resistivity of Composites. J. Am. Cerm. Soc., 73 [8]: 2187~2203 (1990)

117 Xiao-Su YI, Wu, G. and Pan, Y. Properties and Applications of Filled Conductive Polymer Composites. Polymer International, 44 (1997): 117~124

118 Xiao-Su YI, Wu, G. Zh. and Pan, Y. Filled Conductive Polymer Composites, Theory and Application. Proc. of China-Japan Seminar on Advanced Engineering Plastics, Polymer Alloys and Composites. Sept. 22-Oct. 1. 1995, Beijing/Shanghai, China: 32~42

119 张向武, 潘颐, 沈烈, 益小苏. 聚乙烯/炭黑导电复合材料的启动态性能和等效电路. 材料研究学报, 14 (2000) 1: 24/26

120 张向武, 潘颐, 沈烈, 益小苏. 聚乙烯/炭黑导电复合材料的功率特性. 材料工程, 12 (1998) 25/28

121 益小苏. 高分子材料的制备与加工. 杭州: 浙江大学出版社, 1997~171

122 Xiao-Su YI, Wu, G. and Ma, D. Property Balancing for Polyethylene-Based Carbon Black-Filled Conductive Composites. Journal of Applied Polymer Science, 67 (1998) 131/138

123 周馨我主编. 功能材料学. 北京: 北京理工大学出版社, 2002. P121~139

124 杨柏, 高长有, 沈家骢. 光学塑料的性能评价、应用及改性研究, 功能材料, 1995, 26: 113-119

125 黎新章, 李一龙. 眼镜光学技术的新进展. 光学技术, 1991, 89 (3): 16~23

126 Van Krevelen D. W. Properties of Polymers, 3rd Ed., Elsevier Science Publishers B. V., 1990, P287~320

127 高长有. 含硫高折光指数光学塑料的分子设计. 材料研究学报, 1999, 13: 9-16.

128 Changyou Gao, Bai Yang, Jiacong Shen. Study on Syntheses and Properties of 2, 2' - Mercaptoethylsulfide dimethacrylate Transparent Homo-and Copolymer Resins Having High Refractive Index, Journal of Applied Polymer Science, 2000, 75: 1474~1479

129 黎新章. 用于眼镜片的几种光学塑料. 光学技术, 1992, 95 (3): 21~24

130 杨淑丽, 阎恒梅. 光学塑料的发展与应用. 应用光学, 1991, 12 (4): 59-64

131 凌绳, 王秀芬, 吴友平. 聚合物材料. 北京: 中国轻工业出版社, 2000

132 张留成主编. 高分子材料导论. 北京: 化学工业出版社, 1993

133 H. Kohkame, F. Kanega, H. Kawai, M. Muranaka. Novel acrylic resin 'OZ1000' for optical components, Integr. Fundam. Polym. Sci. Technol-5, 1990 [Pub. 1991]: 390

134 L. Zimmermann, M. Weibel, W. Caseri, U. W. Suter. High refractive index films of polymer nanocomposites, Journal of Materials Research, 1993, 8: 1742~1748

135 高长有, 杨柏, 沈家骢, 益小苏. 当前光学塑料的研究方向及综合性能的均衡. 高分子通报, 1998, (1): 59~64

136 高长有, 益小苏, 杨柏, 沈家骢. 高折光指数光学树脂的合成-相转移法合成不饱和硫醇酯单体的条件控制. 高分子学报, 1998, (3): 306~313

137 高长有, 杨柏, 沈家骢. 分子设计合成高折光指数的光学树脂 (Ⅲ) - MMDMA 的合成及其共聚树脂的制备. 高等学校化学学报, 1998, 19: 1840~1843

138 任卉, 高长有, 崔占臣, 杨柏, 沈家骢. 用苯乙烯共聚的方法改性含硫光学树脂的研究. 高分子学报, 1998, 16: 748~752

139 高长有, 杨柏, 李冬林, 沈家骢. 含溴双烯 TBBDMA 的制备及其透明树脂板材的光学性能. 材料研究学报, 1999, 13: 26~30

140 Changyou Gao, Anzhen Zhang, Bai Yang, Jiacong Shen. Synthesis and Properties of Transparent Thiodiglycol Dimethacrylate Copolymer Resins, Chinese Journal of Polymer Science, 2004, 22: 25~30

141 林权, 任卉, 孙凯, 杨柏, 高长有. 两种含硫光学树脂的合成与性能研究. 高分子学报, 1999, 17: 368~372

142 高长有. 新型高性能光学树脂的分子设计与合成. 吉林大学博士学位论文, 1996

143 曹志峰. 特种光学玻璃. 北京: 兵器工业出版社, 1993~179

144 杨淑丽, 阎恒梅. 制作光盘和光纤的塑料及其发展动向, 应用光学, 1991, 12: 1~5

145 贡长生, 张克立. 新型功能材料. 北京: 化学工业出版社, 2001

146 钱家盛, 何平笙. 功能聚合物基纳米复合材料. 功能材料, 2003, 24: 371~374

147 张玉龙, 李长德主编. 纳米技术与纳米塑料. 北京: 中国轻工业出版社, 2002, 18~24

148 漆宗能, 尚文宇. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料理论

与实践．北京：化学工业出版社，2002

149 张超灿，孙江勤，李曦，李华智．溶胶－凝胶法制备 $PMMA/SiO_2$ 透明纳米复合材料的研究．玻璃钢/复合材料，2000，(4)：18～20

150 Y. Wei, D. C. Yang, L. Q. Tang, M. G. K. Hutchins. Synthesis, characterization, and properties of new polystyrene－SiO_2 hybrid sol－gel materials, Journal of Materials Research, 1993, 8: 1143～1152

151 黄泽铣主编．功能材料词典．北京：科学出版社，2002. 547

152 R. W. Sabnis. Color filter technology for liquid crystal displays. Displays, 1999, 20: 119～129

153 马如璋，蒋民华，徐祖雄．功能材料学概论．北京：冶金工业出版社，1999

154 郑子樵，李宏英主编．稀土功能材料．北京：化学工业出版社，2003，167～337

155 高长有，杨柏，沈家骢．稀土透明树脂的制备及吸收和荧光性能．功能高分子学报，1995，8：461－466

156 王冬梅．含稀土配合物聚合物透明材料的设计合成与发光性质研究．吉林大学博士学位论文，2004

157 王冬梅，林权，杨柏．原位复合法制备含铽（Ⅲ）配合物光学树脂及其荧光性质的研究．高等学校化学学报，2003，24：940～942

158 徐叙瑢主编．发光材料与显示技术，北京：化学工业出版社，2003．46～60

159 肖志国主编．蓄光型发光材料及其制品．北京：化学工业出版社，2002．139～190

160 孙家跃，杜海燕，胡文祥．固体发光材料．北京：化学工业出版社，2003，540－545

161 薛奇．高分子结构研究中的光谱方法．北京：高等教育出版社，1995，300～301

162 凌启淡，章文贡．稀土高分子荧光材料研究综述．高分子通报，1998，(3)：48～57

163 夏锦尧．实用荧光分析法．北京：中国人民公安大学出版社，1991

164 潘远凤，胡福增，郑安呐，莱平雄．稀土高分子发光材料研究的新进展．功能高分子学报，2003，16：570～574

165 李玲，向航．功能材料与纳米技术．北京：化学工业出版社，2002

166 M. Y. Gao, J. Q. Sun, E. Dulkeith, N. Gaponik, U. Lemmer, J. Feldmann. Lateral patterning of CdTe nanocrystal films by the electric field directed layer－by－layer assembly method, Langmuir, 2002, 18: 4098～4102

167 L. L. Erskine, T. Emrick, A. P. Alivisatos, J. M. J. Fréchet. Preparation of semiconductor nanocystal－polystyrene hybrid materials, Polymer Preprint, 2000, 41: 593～594

168 H. Zhang, Z. C. Cui, Y. Wang, K. Zhang, X. L. Ji, C. L. Lv, B. Yang, M. Y. Gao. Hydrothermal synthesis for high－quality CdTe nanocrystals, Advanced Materials, 2003, 15: 777～780

169 符连社，张洪杰，邵华，孟庆国，倪嘉缵．溶胶－凝胶法光功能材料研究进展．功能材料，1999，30：228～231

170 郭卫红，汪济奎．现代功能材料及其应用．北京：化学工业出版社，2002

171 赵文元，王亦军．功能高分子材料化学．北京：化学工业出版社，1996

172 马建标．功能高分子材料．北京：化学工业出版社，2000

173 张会旗，李展曦，黄文强，何炳林．光致变色液晶高分子信息存储材料研究进展．高分子通报，1998，(2)：63～69

174 李瑛，谢明贵．有机光致变色存储材料进展．功能材料，1998，29：113～119

175 钟少锋，涂海洋．有机光存储材料二芳乙烯化合物研究的发展．感光科学与光化学，2003，21：200～208

176 韩放．计算机信息电磁泄漏与防护．北京：科学出版社，1993

177 王定华，赵家升．电磁兼容原理与设计．成都：电子科技大学出版社，1995

178 P. J. Greenstreet. Energy Absorbing Coating and Their Use in Camouflage, U. K. Patent, 1998, No. 2192756

179 Reinicke R, Haupert F and Friedrich K (1998) On the tribological behavior of selected, injection molded thermoplastic composites, Composites Part A 29: 763～771

180 Zhang Z, Friedrich K and Velten K (2002) Prediction of tribological properties of short fibre composites using artificial neural networks, Wear 252 [7－8]: 668～675

181 Bahadur S, Gong D and Anderegg J W (1992) The role of copper compounds as fillers in the transfer film formation and wear of nylon, Wear 154: 207～223

182 Bahadur S and Kapoor A (1992) The effect of ZnF2, ZnS and PbS fillers on the tribological behavior of nylon 11, Wear 155: 49～61

183 Zhao Q and Bahadur S (1998) A study of the modification of the friction and wear behavior of polyphenylene sulfide by particulate Ag_2S and PbTe fillers, Wear 217: 62～72

184 Schwartz C J and Bahadur S (2001) The role of filler deformability, filler－polymer bonding, and counterface material on the tribological behavior of polyphenylene sulfide (PPS), Wear 251: 1532～1540

185 Yu L, Yang S, Wang H and Xue Q (2000) An investigation of the friction and wear behaviors of micrometer copper particle－filled polyoxymethylene composites, J. Appl. Polym. Sci. 19: 2404～2410

186 Bahadur S (2000) The development of transfer layers and their role in polymer tribology, Wear 245: 92～99

187 Xing X S and Li R K Y (2004) Wear behavior of epoxy matrix composites filled with uniform sized sub－micron spherical silica particles, Wear, 256: 21～26

188 Durand J M, Vardavoulias M and Jeandin M (1995) Role of reinforcing ceramic particles in the wear behaviour of polymer－based model composites, Wear 181－183: 833～839

189 Xue Q and Wang Q (1997) Wear mechanisms of polyetheretherketone composites filled with various kinds of SiC, Wear 213: 54～58

190 Wang Q, Xue Q, Liu H, Shen W and Xu J (1996) The effect of of particle size of nanometer ZrO_2 on the tribological behavior of PEEK, Wear 198: 216～219

191 Wang Q, Xue Q and Shen W (1997) The friction and wear properties of nanometre SiO_2－filled polyetheretherketone, Tribol. Int. 30: 193～197

192 Avella M, Errica M E and Martuscelli E (2001) Novel PMMA/$CaCO_3$ nanocomposites abrasion resistant prepared by an in situ polymerization process, Nano Lett. 1: 213～217

193 Rong M, Zhang M, Liu H, Zeng H, Wetzel B and Friedrich K (2001) Microstructure and tribological behavior of polymeric nanocomposites, Industrial Lubrication & Tribology 53: 72～77

194 Zhang M Q, Rong M Z, Yu S L, Wetzel B and Friedrich K

蓝天CAD论坛 CNCAD.NET

(2002) Effect of particle surface treatment on the tribological performance of epoxy based nanocomposites, Wear 253: 1088 ~ 1095

195 Wetzel B, Haupert F, Friedrich K, Zhang M Q and Rong M Z (2002) Impact and wear resistance of polymer nanocomposites at low filler content, Polymer Engineering and Science 42: 1919 ~ 1927

196 Wetzel B, Haupert F and Zhang M Q (2003) Epoxy nanocomposites with high mechanical and tribological performance, Composites Science and Technology 63: 2055 ~ 2067

197 Li F, Hu K, Li J and Zhao B (2002) The friction and wear characteristics of nanometer ZnO filled polytetrafluoroethylene, Wear 249: 877 ~ 882

198 Sawyer W G, Freudenberg K D, Bhimaraj P and Schadler L S (2003) A study on the friction and wear behavior of PTFE filled with alumina nanoparticles, Wear 254: 573 ~ 580

199 Wang Q, Xue Q, Liu W and Chen J (2000) The friction and wear characteristics of nanometer SiC and polytetrafluoroethylene filled polyetheretherketone, Wear 243: 140 ~ 146

200 Bahadur S, Gong D and Anderegg J W (1995) Studies of worn surfaces and the transfer film formed in sliding by CuS – filled and carbon fiber – reinforced nylon against a steel surface, Wear 181 – 183: 227 ~ 235

201 Bahadur S and Polineni V K (1996) Tribological studies of glass fabric – reinforced polyamide composites filled with CuO and PTFE, Wear 200: 95 ~ 104

202 Palabiyik M and Bahadur S (2002) Tribological studies of polyamide 6 and high – density polyethylene blends filled with PTFE and copper oxide and reinforced with short glass fibers, Wear 253: 369 ~ 376

203 Wang J, Gu M, Bai S and Ge S (2003) Investigation of the influence of MoS2 filler on the tribological properties of carbon fiber reinforced nylon 1010 composites, Wear 255: 774 ~ 779

204 Zhang Z, Haupert F and Friedrich K (2005) Enhancement of the wear resistance of polymer composites by nano – fillers, German Patent DE10329228.4 ~ 43

205 Zhang Z, Breidt C, Chang L, Haupert F and Friedrich K (2004) Enhancement of the wear resistance of epoxy: short carbon fibre, graphite, PTFE and nano – TiO_2, Composites A 35: 1385 ~ 1392

206 Chang L, Zhang Z, Breidt C and Friedrich K (2005) Tribological properties of epoxy nanocomposites: I. Enhancement of the wear resistance by nano – TiO_2 particles, Wear258: 141 ~ 148

207 Rapoport L, Bilik Yu, Feldman Y, Homyonfer M, Cohen S R and Tenne R (1997) Hollow nanoparticles of WS_2 as potential solid – state lubricants, Nature 387: 791 ~ 793

208 Rapoport L, Fleischer N and Tenne R (2003) Fullerene – like WS_2 nanoparticles: superior lubricants for harsh conditions, Advanced Materials 15: 651 ~ 655